ANNÉE SCOLAIRE
1970 - 1971
N° d'ordre 3

THÈSES

PRÉSENTÉES

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX II

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR EN PHARMACIE
(Diplôme d'État)

PAR

Mamadou BADIANE

Pharmacien
C.E.S. de Contrôle Physico-Chimique des Médicaments
C.E.S. de Pharmacodynamie et Essais biologiques des Médicaments
Assistant à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de DAKAR (Sénégal)
Ancien Interne des Hôpitaux de Dakar
né en 1940, à TENDIÈME en Casamance (Sénégal)

1ère Thèse: - **Addition électrophile du N - bromosuccinimide et du N-bromoacétamide en série éthylénique: Bromoacétoxylation et Bromométhoxylation**

2ème Thèse: **La protection de la fonction amine**

Présentées et Soutenues publiquement le vendredi 4 Juin 1971
devant la Commission d'Examen

MM. P. MESNARD, Professeur		PRÉSIDENT
R. GOLSE, Professeur		EXAMINATEURS
R. CROCKETT, Professeur		
G. DEVAUX, Professeur		
O. SYLLA, Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de DAKAR (Sénégal)		

ANNÉE SCOLAIRE
1970 - 1971
N° d'ordre 3

THÈSES

PRÉSENTÉES

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX II

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR EN PHARMACIE
(Diplôme d'État)

PAR

Mamadou BADIANE

Pharmacien
C.E.S. de Contrôle Physico-Chimique des Médicaments
C.E.S. de Pharmacodynamie et Essais biologiques des Médicaments
Assistant à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de DAKAR (Sénégal)
Ancien Interne des Hôpitaux de Dakar
né en 1940, à **TENDIÈME** en **Casamance (Sénégal)**

1ere Thèse: - Addition électrophile du N - bromosuccinimide et du N-bromoacétamide en série éthylénique: Bromoacétoxylation et Bromométhoxylation

2eme Thèse: La protection de la fonction amine

Présentées et Soutenues publiquement le vendredi 4 Juin 1971
devant la Commission d'Examen

MM. P. MESNARD, Professeur		PRÉSIDENT
R. GOLSE, Professeur		EXAMINATEURS
R. CROCKETT, Professeur		
G. DEVAUX, Professeur		
O. SYLLA, Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de DAKAR (Sénégal)		

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A LA MEMOIRE DE MON PERE

El Hadj Sana BADIANE

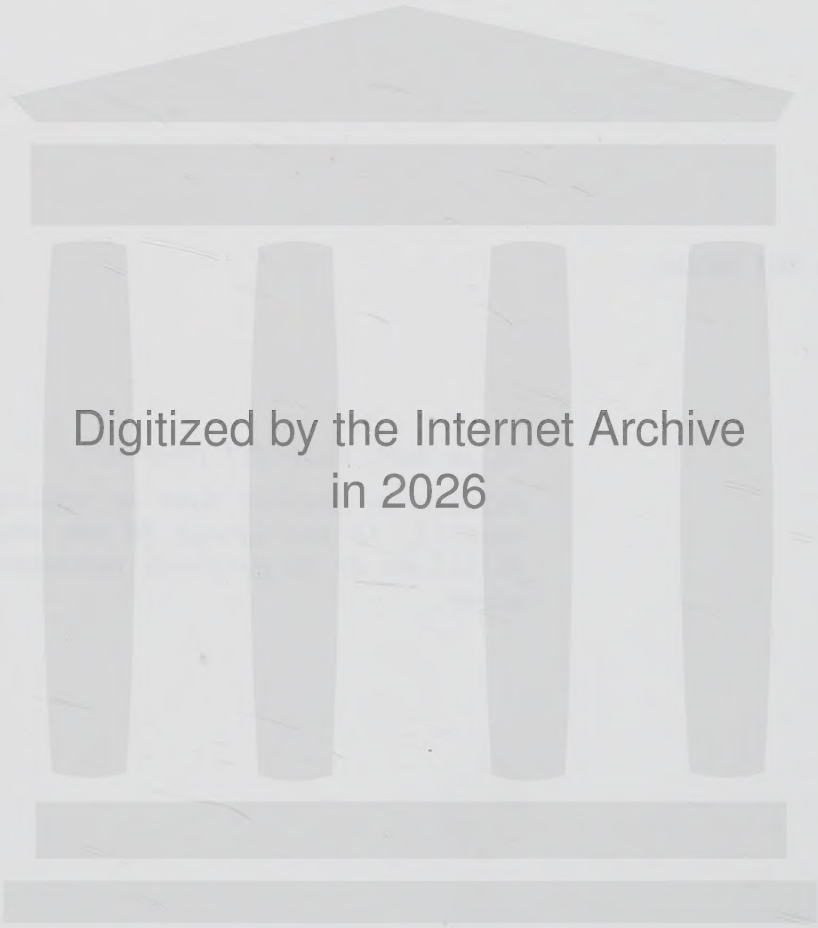
Tu as disparu au moment où je m'apprêtais à entreprendre ce travail, fruit de l'aide, combien précieuse que tu m'as toujours apportée.

Tu resteras mon guide et j'aurai toujours présent à l'esprit ton souvenir le plus cher.

A TOI MAMAN,

Tu as tout sacrifié pour moi.

Puisses-tu trouver dans ce modeste travail, le témoignage de mon amour filial et de ma profonde reconnaissance.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543911_0034

A MES FRERES,

en remerciement de l'affection qu'ils me portent.

Ma pensée va particulièrement à BAKARY,

qui m'a toujours suivi avec fermeté et compréhension au cours de mes études.

Son aide morale et matérielle a beaucoup contribué à ma réussite.

Je lui dédie cette thèse,

en signe de reconnaissance.

A MES ONCLES et TANTES

A MES COUSINS et COUSINES

A MES BELLES-SOEURS et BELLES-COUSINES

A MES NEVEUX et NIECES

A T O U S L E S M I E N S

En témoignage de mon affection profonde.

AU DOCTEUR SADIO SYLLA et SA FAMILLE

En remerciement de l'attention particulière et de l'affection profonde que vous n'avez cessé de me porter.

A TOUS MES AMIS

DE L'HÔPITAL LE DANTEC DE DAKAR (Sénégal)

A TOUT LE PERSONNEL DE PHARMACIE

DE L'HÔPITAL LE DANTEC

A MES COLLEGUES ET AMIS,

Pharmaciens, Médecins, Anciens Internes

DES HÔPITAUX DE DAKAR

En souvenir des années d'Internat.

A MES AMIS D'HIER et D'AUJOURD'HUI

A MES AMIS DE TOUJOURS

Attachement profond.

A NOS MAÎTRES

DE LA FACULTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE

DE DAKAR (Sénégal)

A NOS MAÎTRES

DE L'UNIVERSITE DE BORDEAUX II

Hommage respectueux.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. SANKALÉ

Doyen de la Faculté de Médecine et de Pharmacie
de Dakar (Sénégal)

Profonde gratitude.

A TOUT LE PERSONNEL

DU LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
ET DU CONTROLE DES MEDICAMENTS

(Professeur MESNARD)

Université de Bordeaux II

Témoignage de reconnaissance et de remerciement pour le chaleureux accueil, la franche collaboration et l'aide précieuse qui ont contribué à l'élaboration de ce modeste travail.

A NOS JUGES

MONSIEUR LE PROFESSEUR O. SYLLA

Professeur de Chimie organique et de Pharmacie chimique à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Dakar
Docteur ès Sciences
Pharmacien-Chef de l'Hôpital Aristide Le Dantec de Dakar

Nous avons, comme beaucoup d'autres, compté au nombre de vos élèves, et suivi vos enseignements avec profit.

Vous nous avez accepté avec enthousiasme dans votre équipe.
Votre simplicité, votre sens aigu du travail bien fait et votre sympathie nous ont attaché à vous.

Qu'il nous soit permis de vous exprimer notre reconnaissance pour votre bienveillante attention et pour l'honneur que vous nous faites en acceptant de faire ce long déplacement pour venir siéger à notre jury.

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DEVAUX

Professeur sans Chaire (Pharmacie chimique)
Licencié ès Sciences

MONSIEUR LE PROFESSEUR R. CROCKETT

Professeur de Biochimie pharmaceutique
Assistant de Biochimie des Hôpitaux de Bordeaux

Nous avons suivi vos enseignements au C.E.S. de contrôle avec un réel profit. Vous nous avez constamment encouragé au cours de nos recherches expérimentales. En acceptant d'être nos juges, vous montrez une fois de plus tout l'intérêt que vous portez à notre modeste travail. Nous vous en remercions très sincèrement et vous prions d'agréer notre hommage respectueux.

MONSIEUR LE PROFESSEUR R. GOLSE

Professeur de Chimie générale et minérale
Docteur ès Sciences physiques
Pharmacien des Hôpitaux
Officier des Palmes académiques

Nous n'oublierons jamais vos précieux conseils et nous vous exprimons ici notre profonde gratitude.

A NOTRE MAÎTRE ET PRESIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. MESNARD

Professeur de Chimie organique
Docteur ès Sciences physiques
Chevalier de la Légion d'Honneur
Officier des Palmes académiques
Chevalier de la Santé publique
Officier de l'Ordre national du Mérite
Médaille de Vermeil du Service de Santé de la Marine
Membre correspondant de l'Académie de Pharmacie
Membre correspondant de la Real Academia de Farmacia de Madrid
et de l'Institut de Coimbra (Portugal)
Membre d'Honneur de la Société de Pharmacie de Bénarès (Inde)

Vous nous avez accueilli avec bienveillance dans votre Laboratoire où nous avons eu le privilège de recevoir votre enseignement.

Après nous avoir inspiré ce sujet de thèse, vous nous avez toujours guidé au cours de nos recherches expérimentales. Votre aide bienveillante et les conseils éclairés que vous n'avez cessé de nous prodiguer nous touchent profondément.

Vous nous faites encore le grand honneur de présider cette thèse.

Permettez-nous de vous exprimer nos remerciements respectueux, notre grande admiration et notre indéfectible attachement.

ADDITION ELECTROPHILE DU N-BROMOSUCCINIMIDE et DU N-BROMOACETAMIDE EN SERIE ETHYLENIQUE : BROMOACETOXYLATION ET BROMOMETHOXYLATION

Travail du Laboratoire de Chimie organique
et de contrôle physico-chimique des médicaments
(Professeur Pierre MESNARD)

INTRODUCTION

Toute molécule éthylénique peut être le siège d'une addition ou d'une dégradation, plus précisément d'une rupture oxydative réalisée facilement par le permanganate de potassium (22), l'ozone (7), le tétroxyde d' osmium (52) les peracides (8, 51) . L'oxydation a fait l'objet de nombreux travaux et a permis de déterminer avec précision la structure des acides gras non saturés et leur dosage (22, 66) .

Mais l'addition est la caractéristique essentielle de la série éthylénique . De nombreux réactifs sont capables de se fixer sur la double liaison, permettant ainsi la mesure de la non-saturation d'un composé pur ou d'un mélange . Leur intérêt analytique s'étend à tout le domaine de la chimie , comme aussi de la pharmacie, de la biologie et de la bromatologie .

Les difficultés auxquelles se heurte l'analyste sont de deux ordres :

1°- Le réactif doit se fixer totalement sur la double liaison et ne pas donner lieu à une substitution sur la partie saturée de la molécule éthylénique .

2°- L'addition est conditionnée par son mécanisme, parfois radicalaire (halogènes en présence de péroxydes organiques, thiols), le plus souvent ionique : elle est du type électrophile A_E pour les carbures et les dérivés fonctionnels éloignés, et du type nucléophile A_N pour certains dérivés fonctionnels, α éthyléniques (aldéhydes, acides,

nitriles) . C'est pourquoi les agents électrophiles réagissent mal avec ces derniers qui nécessitent des techniques particulières .

Parmi les réactifs électrophiles les plus courants mettent en jeu les halogènes, le thiocyanogène $(SCN)_2$ ou leurs dérivés, telles la méthode au bromure d'iode BrI de HANNS (21) et la méthode au thiocyanate d'iode ISCN de RABY et MESNARD (55, 56) ; notre attention s'est portée sur deux composés bromés : le N Bromoacétamide NBA et le N Bromosuccinimide NBS, dont les propriétés additives dues au brome ont déjà été signalées par différents auteurs (4, 14, 28 à 31, 60, 61, 68, 69). Les réactifs agissent le plus souvent comme générateurs de cation brome et présentent dans ce cas la particularité de faire intervenir le solvant dans l'addition : l'acide acétique conduit à la bromoacétoxylation, le méthanol à la bromométhoxylation .

LOIZEAU et MESNARD (40) ont récemment discuté les applications analytiques du NBS .

Nous avons repris et développé leurs recherches que nous avons étendues au NBA .

Dans la première partie de cet exposé, nous étudierons les réactifs utilisés, ainsi que la réactivité du NBS et du NBA et le mécanisme de leur addition électrophile A_E .

La deuxième et la troisième parties seront consacrées respectivement à la bromoacétoxylation et à la bromométhoxylation avec le NBS et avec le NBA .

Nous comparerons ensuite dans la quatrième partie les résultats obtenus avec chacun des deux réactifs.

Dans la dernière partie, nous décrirons les dérivés bromoacétoxylés et bromométhoxylés de quelques polyènes .

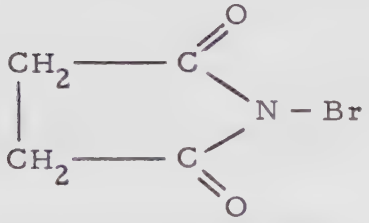
PREMIERE PARTIE

REACTIVITE DU NBS ET DU NBA
MECANISME DE L'ADDITION
REACTIFS UTILISES

CHAPITRE I

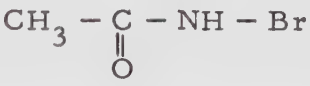
REACTIVITE DU N B S ET DU N B A
MECANISME DE LEUR ADDITION AUX ETHYLENIQUES

I - REACTIVITE DU NBS ET DU NBA



N Bromosuccinimide

NBS



N Bromoacétamide

NBA

Le N B S et le N B A donnent lieu, en série éthylénique, à deux types de réactions : substitution ou addition.

Il y a substitution lorsque l'oléfine à étudier est en excès par rapport au réactif N B S ou N B A en solution dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme (9, 70, 71).

L'addition dépend de la quantité de réactif et du solvant mis en œuvre :

Lorsque le réactif N B S ou N B A, en solution dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme est en excès par rapport à l'oléfine, il y a addition de deux atomes de brome sur la double liaison (9).

Avec un solvant polaire hydroxylé à hydrogène mobile (eau , alcools, acides carboxyliques), on note une addition faisant intervenir le solvant . C'est ce type de réaction que nous avons retenu pour nos recherches .

A_/ N B S et N B A, REACTIFS DE SUBSTITUTION .

WOHL le premier, en 1919, a établi la possibilité de substituer le brome dans une molécule éthylénique en position allylique avec le N B A en solution dans le tétrachlorure de carbone (70, 71) .

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}R' + CH_3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}Br \rightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}CHBr\text{-}R' + CH_3\text{-}CO\text{-}NH_2$$

Par la suite, ZIEGLER (72) réalisa la même réaction avec le N B S.Quelques années plus tard, SCHMID (58, 59) BUU HOI et LECOQ (11) l'étendirent en série aromatique . Enfin BUU HOI et LECOQ (11, 12) , DITTMER et coll. (15), SCHMID et LEUTENEGER (59) bromèrent des noyaux hétérocycliques .

Cette substitution fait intervenir un mécanisme radicalaire encore discuté et mal expliqué .

$$\rangle N - Br + h\nu \longrightarrow \rangle N^{\cdot} + Br^{\cdot} \qquad (1)$$

$$\rangle C = \overset{|}{C} - CH_2 - + Br^{\cdot} \rightleftharpoons \rangle cBr - \overset{|}{\dot{C}} - CH_2 - \qquad (2)$$

$$\rangle C = \overset{|}{C} - CH_2 - + \rangle N^{\cdot} \longrightarrow \rangle C = \overset{|}{C} - CH^{\cdot} - + \rangle NH \qquad (3)$$

$$\rangle C = \overset{|}{C} - CH^{\cdot} - + Br^{\cdot} \longrightarrow \rangle C = \overset{|}{C} - CHBr - \qquad (4)$$

B_/ N B S et N B A, AGENTS D'ADDITION .

En 1926, SCHMIDT et coll. (60, 61) montrèrent que le N B A, en solution dans l'eau, le méthanol ou l'acide acétique donne une réaction d'addition avec les éthyléniques .

En 1949, DAUBEN et Mac COY (14) obtinrent avec le N B S des résultats analogues qui furent confirmés plus tard par BERKA et ZYKA (4), JOUTSCHEFF (28 à 31), LOIZEAU (40), MESNARD et BERTUCAT (49) .

Il y a fixation simultanée de brome et de solvant sur la double liaison .

En 1949, BUCKLES et coll. (9) réalisèrent l'addition de deux bromes à partir du N B S et du N B A lorsqu'ils sont en excès par rapport à l'oléfine .

Cette différence des produits formés s'explique par les mécanismes réactionnels .

II - MECANISME DE L'ADDITION DU N B S et du N B A AUX ETHYLENIQUES .

A_/ FORMATION DE DERIVES DIBROMES .

Elle est réalisée en solution dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme selon la technique de Buckles et coll. (9) .

L'addition obéit à un mécanisme radicalaire faisant intervenir deux atomes de brome comme l'ont confirmé BLOMFIELD (5), DAUBEN Mac COY (14).

$$\rangle N - Br + h\nu \longrightarrow \rangle N^{\cdot} + Br^{\cdot} \quad (1)$$

$$\rangle C = C\langle + Br^{\cdot} \longrightarrow \rangle CBr - \dot{C}\langle \quad (2)$$

$$\rangle CBr - \dot{C}\langle + \rangle N - Br \longrightarrow \rangle CBr - CBr\langle + \rangle N^{\cdot} \quad (3)$$

$$Br^{\cdot} + \rangle N - Br \longrightarrow Br_2 + \rangle N^{\cdot} \quad (4)$$

$$Br_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Br^{\cdot} \quad (5)$$

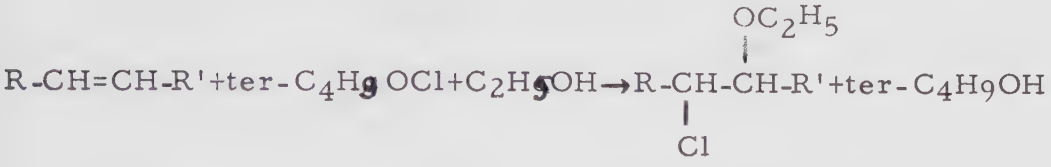
$$Br_2 + \rangle CBr - \dot{C}\langle \longrightarrow \rangle CBr - CBr\langle + Br^{\cdot} \quad (6)$$

B_/ AVEC UN SOLVANT HYDROXYLE A HYDROGENE MOBILE (eau, alcools, acides carboxyliques)

il y a participation du solvant à l'addition ainsi qu'il ressort des travaux de WINSTEIN (68, 69), SCHMIDT (60, 61), JOVTSCHEFF (28 à 31) et coll. Il s'agit d'une addition de type ionique (ou électrophile) dans laquelle le réactif N bromé est générateur de cation brome $Br^{\oplus}$, le solvant apportant l'anion $RO^{\ominus}$.

N.B. 1°- Cette participation du solvant polaire hydroxylé dans l'addition électrophile AE en série éthylénique a été signalée au cours de la fixation du brome et de l'iode en solution dans le méthanol par SIGGIA (63), EARLE (16), BARLETT et TARBELL (3). Plus tard, CABALEIRO (13) montra que le chlore en solution acétique conduit à un dérivé chloroacétoxylé.

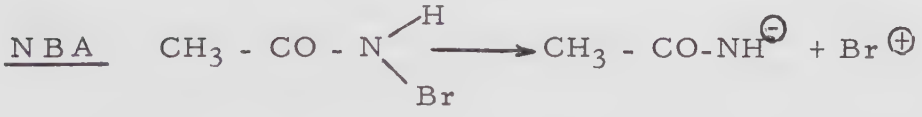
2°- En 1962, KLAUSS WEISSERMEL et MICHAEL LETERER (38) reprenant les travaux de TEETER et JACKSON (65) ont décrit une réaction analogue avec une solution éthanolique d'hypochlorite de ter - butyle .

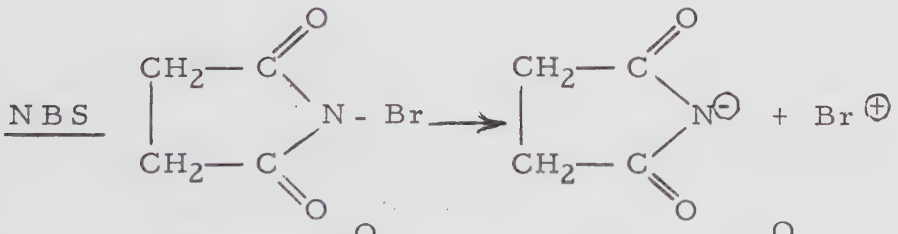


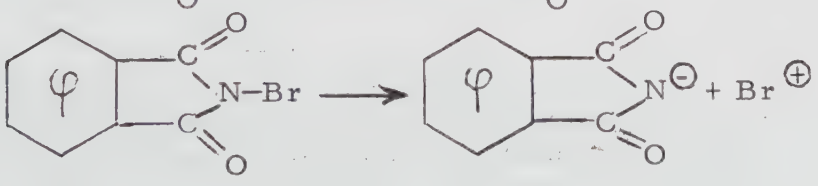
3°- Enfin, en 1963, SHELTON et KASUGA (62) montrèrent que d'autres dérivés N bromés (comme le N Bromophtalimide) donnent une réaction d'addition analogue lorsqu'ils sont en solution dans un solvant polaire hydroxylé à hydrogène mobile (comme l'éthanol) .

L'addition électrophile AE se schématise ainsi:

a) Rupture hétérolytique de la liaison :
$> N - Br \longrightarrow Br^{\oplus}$

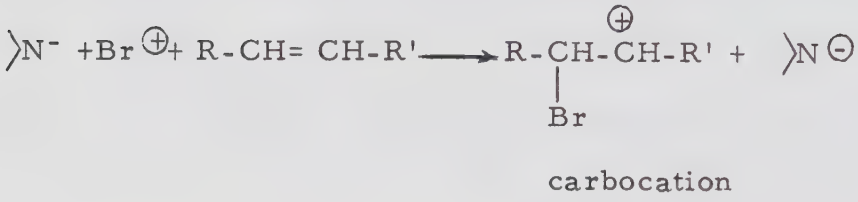






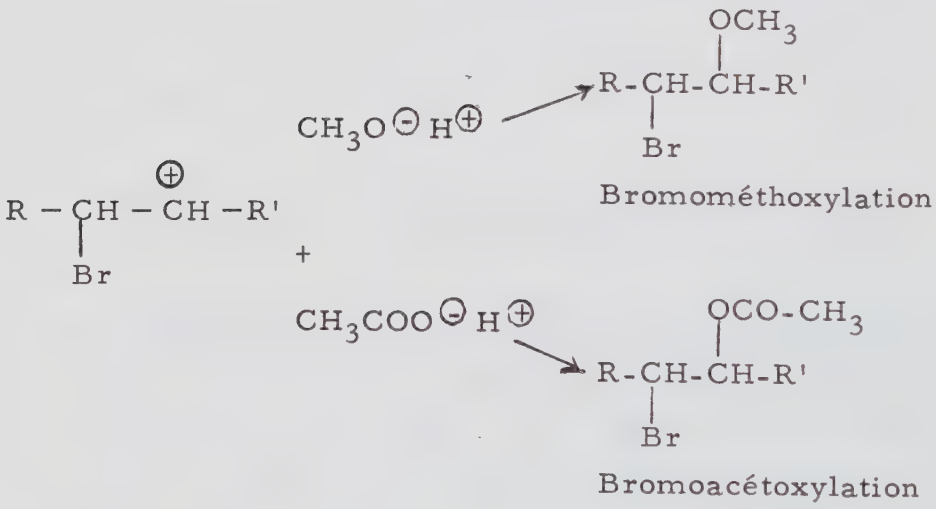
NBP
(N Bromophtalimide)

b) Attaque électrophile menée par le cation Br^+ sur l'éthylénique → carbocation



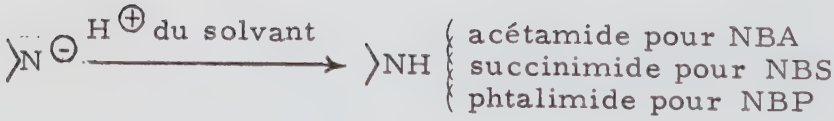
carbocation

c) Intervention du solvant par son anion RO^-



Bromométhoxylation

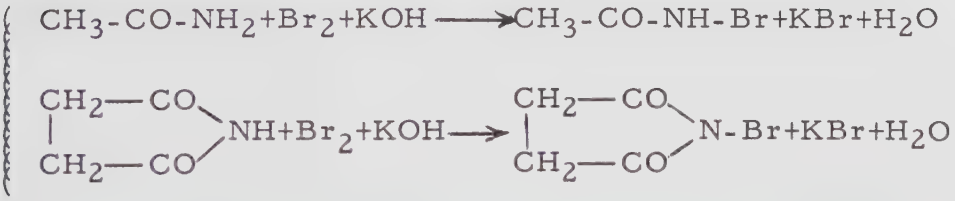
Bromoacétoxylation

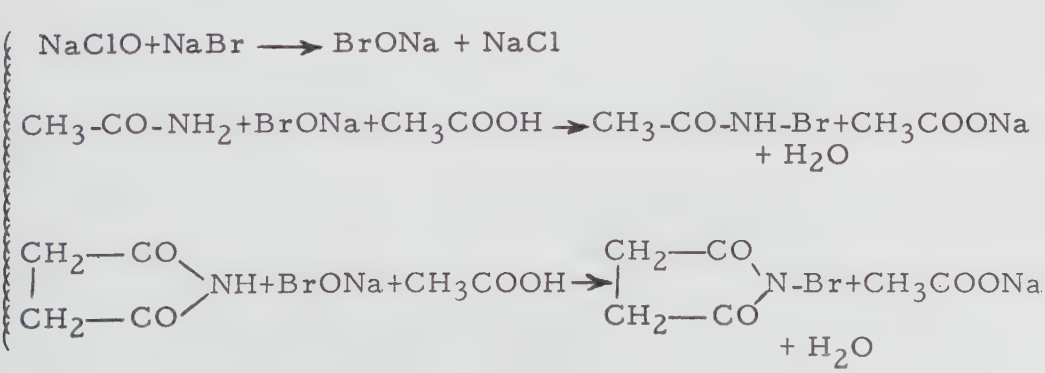


En ce qui concerne la structure des dérivés d'addition, JOVTSCHEFF (28 à 31) pense qu'il se forme un mélange d'isomères de position, chacun des carbones éthyléniques pouvant fixer soit le cation brome Br^+, soit l'anion RO^- du solvant .

CHAPITRE II
PREPARATION DES REACTIFS

Nous avons utilisé le NBA et le NBS "purum" Fluka . Rappelons que ces composés sont obtenus par action sur le succinimide ou sur l'acétamide, soit du brome liquide en présence d'hydroxyde de potassium (2, 24, 42, 53, 72), soit de l'hypobromite de sodium (37) en milieu acide acétique . Les réactions sont isothermiques et nécessitent un bain de glace .





PROPRIETES DES REACTIFS N B S ET N B A

N B A : C_2H_4BrNO PM = 137,97

1°- Aspect : poudre d'un jaune pâle à forte odeur de brome .

2°- Point de fusion :

. N B A anhydre F = 104-105°
. N B A hydraté (C_2H_4BrNO, H_2O) F = 78-80

3°- Solubilité : très soluble dans l'éther
soluble dans l'eau, les alcools, les acides carboxyliques .

4°- Conservation : instabilité à la lumière et à la chaleur d'où nécessité de conserver le N B A en flacons colorés, à l'obscurité, à la température ordinaire .

PROPRIETES DU N B S : $C_4H_4BrNO_2$ = 178

1°- Aspect : cristaux d'un jaune pâle à jaune vif, à forte odeur de brome .

2°- Fusion = 173-175°
densité = 2,098

3°- Solubilités : assez soluble dans les alcools, très peu soluble dans l'acide acétique (3,10g pour 100g de solvant à 25°) soluble dans l'acétone (14,40 g p. cent), très peu soluble dans l'eau (1,47 p. cent), CCL_4 (0,02 p. cent).

4°- Conservation : instabilité à la lumière d'où conservation du N B S en flacons colorés bouchant à l'émeri, à l'obscurité et à la température ordinaire .

La concentration des réactifs bromoacétoxylants et bromométhoxylants est évidemment conditionnée par la solubilité du N B S et du N B A dans l'acide acétique et le méthanol .

I - REACTIFS BROMOACETOXYLANTS

A/ LE N B S ,

n'est pas très soluble dans l'acide acétique . On peut obtenir une solution de concentration maximale de 27 g/l (soit 0, 15 N) et encore sous agitation énergique et prolongée . Il n'est pratiquement pas possible de dépasser 18 g/l, c'est-à-dire 0, 1 N

quantité de N B S	quantité d'acide acétique	titre	temps et conditions de dissolution
18 g	1 litre	0,1 N	30 mn d'agitation énergique
27 g	1 litre	0,15N	45 mn à 1 heure d'agitation énergique

B/ LE N B A -

La solubilité dans l'acide acétique est nettement supérieure à celle du N B S et permet la préparation facile d'une solution à 69 g/l , c'est-à-dire 0, 5 N .

quantité de N B A	quantité d'acide acétique	titre	temps et conditions d'agitation
13, 8 g	1 litre	0,1 N	2 mn d'agitation
20, 7 g	1 litre	0,15 N	5 mn d'agitation
27, 6 g	1 litre	0, 2 N	10 mn d'agitation
55, 2 g	1 litre	0, 4 N	12 mn d'agitation
69 g	1 litre	0, 5 N	15 mn d'agitation

II - REACTIFS BROMOMETHOXYLANTS

Le N B S et le N B A sont plus solubles dans le méthanol que dans l'acide acétique . Leur solubilité est voisine .

A_/ PREPARATION A PARTIR DU N B S

Le tableau ci-dessous rend compte de la solubilité du N B S dans le méthanol . Il est à remarquer que pour le titre 0, 5 N, la dissolution n'est jamais complète et que l'on obtient un liquide fortement coloré . On peut donc considérer que la limite de concentration est atteinte pour 0, 4 N . Les solutions doivent dans tous les cas être acidifiées par l'acide sulfurique pour rendre possible leur titrage sur lequel nous reviendrons . JOVTSCHEFF (28) conseille d'ajouter 25 ml de H_2SO_4 concentré à 1 litre de solution méthanolique de N B S .

quantité de N B S	quantité de méthanol	titre des solutions	temps et conditions de dissolution
9 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 05N	2 mn d'agitation
18 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 1 N	5 mn d'agitation
27 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 15N	15 mn d'agitation
36 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 2 N	25 mn d'agitation
72 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 4 N	30 mn d'agitation
90 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 5 N	45 mn d'agitation

B_/ PREPARATION A PARTIR DU N B A

La solubilité du N B A dans le méthanol est résumée dans le tableau suivant :

quantité de N B A	quantité de méthanol	titre des solutions	temps et conditions de dissolution
6, 9 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 05 N	immédiatement
13, 8 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 1 N	immédiatement
20,7 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 15 N	immédiatement
27, 6 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 2 N	immédiatement
55, 2 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 4 N	immédiatement
69 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 5 N	immédiatement
82, 8 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 6 N	quelques mn d'agit.
96, 6 g	1 litre (+25ml de H_2SO_4)	0, 7 N	quelques mn d'agit.

Ainsi donc le titre maximum du réactif varie suivant le dérivé bromé et suivant le solvant .

dérivé bromé	Titre maximum du réactif dans: acide acétique	méthanol
N B S	0, 15 N (27 g/l)	0, 4 N (72 g/l)
N B A	0, 5 N (69 g/l)	0, 7 N (96, 6 g/l)

PREPARATION DES REACTIFS BROMOMETHOXYLANTS AU NBS ET NBA

1°- Solution 0, 1 N

a) Solution au N B S :
18 g de N B S sont dissous dans 1 litre de méthanol auquel on a ajouté préalablement 25 ml de H_2SO_4 concentré . On agite fréquemment . La dissolution est totale et la solution est prête à l'emploi, mais doit se conserver en flacon coloré bouchant à l'émeri, à l'obscurité et à la température ordinaire .

b) Solution au N B A :
13, 8 g de N B A sont dissous dans 1 litre de méthanol auquel on a ajouté préalablement 25 ml de H_2SO_4 concentré . On agite fréquemment . La dissolution est du reste instantanée .

2°- Pour les autres concentrations, se reporter aux tableaux pages 19-20.

PREPARATION DES REACTIFS BROMOACETOXYLANTS AU NBS et NBA .

La dissolution se fait dans l'acide acétique . Les prises d'essai du NBS et du NBA sont les mêmes que pour les réactifs bromométhoxylants .

CHAPITRE III
DETERMINATION DE LA NON-SATURATION

A/ PRINCIPE .

La mesure de la non-saturation est réalisée par action , sur l'éthylénique , d'un excès de réactif bromo-acétoxylant ou bromométhoxylant et détermination de cet excès .

Pour cela, on ajoute de l'iodure de potassium.

En milieu acide (acide acétique du réactif bromoacétoxylant, acide sulfurique ajouté au réactif bromométhoxylant),le dérivé bromé réagit sur l'acide iodhydrique en libérant de l'iode que l'on titre par le thiosulfate de sodium .

1°- En milieu acide, libération de l'iode de l'acide iodhydrique par l'excès de réactif N bromé -

$$2\ CH_3COOH + 2\ KI \longrightarrow 2HI + 2\ CH_3COOK$$

$$H_2SO_4 + 2\ KI \longrightarrow 2HI + K_2SO_4$$

$$>N - Br + 2\ HI \longrightarrow I_2 + >NH + HBr$$

2°- L'iode libéré est titré par le thiosulfate de sodium .

Le terme de la réaction va donc se traduire par une décoloration du milieu réactionnel lorsque tout l'iode libéré par l'excès de réactif bromé aura réagi sur le thiosulfate .

B_/ TECHNIQUE .

1°- Cas des éthyléniques liquides .

a) Réactifs nécessaires :

- solution de réactif bromé (N B S ou N B A) à la concentration voulue .
- solution aqueuse d'iodure de potassium à 10 p. cent (10 g dans 100 ml) .
- solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$, 6 H_2O) à 0, 1 N (soit 24, 8 g/l)
- empois d'amidon

b) Matériel :

- microburette
- erlen de 250 ml à bouchon éméri
- tube à hémolyse à fond plat
  . longueur 42 mm
  . diamètre 8 mm
  . épaisseur 5/6
- rondelle de liège évidée
- petite seringue avec aiguille pour prélever les substances à doser .

c) Mode opératoire :

Dans un tube à hémolyse placé sur une rondelle de liège préalablement évidée, on pèse à l'aide d'une petite seringue, une prise d'essai de l'éthylénique fraîchement distillé voisine de 0, 1 g (soit pg) Le tube est alors introduit dans un erlen de 250 ml bouchant émeri dans lequel on aura préalablement versé une quantité convenable du réactif qui sera indiquée pour chaque substance .

On bouche l'erlen et laisse à l'obscurité pendant un temps variable suivant l'éthylénique et la concentration du réactif .

On verse alors 25 ml d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 10 p. cent et environ 100 ml d'eau distillée . L'iode libérée est titrée avec le thiosulfate de sodium 0, 1 N .

Un essai témoin est pratiqué sur le même volume de réactif seul .

soit :

- pg la prise d'essai éthylénique
- N ml trouvés dans l'essai témoin
- n ml trouvés pour le dosage .

L'indice de non saturation exprimé en g d'iode fixé par 100 g de substance est égal à :

$$\frac{(N - n) \times 1,27}{p}$$

(ce qui correspond à la définition classique de l' indice d'iode) .

1°- Cas des éthyléniques (certains corps gras)

La prise d'essai d'éthylénique est mise en suspension dans 10 ml de chloroforme. On y introduit la quantité calculée de réactif à la concentration voulue et on opère comme précédemment (50).

CHAPITRE IV
STABILITE DES REACTIFS

Nous avons étudié la stabilité des réactifs qui viennent d'être décrits à l'obscurité et à la lumière solaire . Les courbes p. 30 à 33 rendent compte des résultats obtenus .

I - NBS et NBA EN SOLUTION DANS LE METHANOL

A/ A L'OBSCURITE

1°- Le NBS

Pour le réactif au N B S, le titre reste inchangé pendant 5 heures après sa préparation . La stabilité est inférieure pour les solutions méthanoliques acidifiées à H_2SO_4 concentré .

2°- Le NBA

Le réactif au N B A est stable au moins 24 h. s'il n'est pas acidifié . La stabilité est fortement diminuée par addition de H_2SO_4 concentré, qui provoque rapidement

la libération de brome et le rend inutilisable une heure après sa préparation .

Nous avons remplacé H_2SO_4 concentré par H_2SO_4 , 0, 1N , puis l'acide chlorhydrique 0, 1 N et enfin l'acide paratoluènesulfonique 0, 1 N . Si la libération de brome est moins importante, le réactif reste cependant inutilisable .

A l'obscurité le N B S est relativement stable en solution méthanolique acidifiée ou non .

Contrairement au N B S, le N B A n'est utilisable qu'en solution méthanolique non acidifiée .

B_/ A LA LUMIERE SOLAIRE

Les solutions méthanoliques de NBS et de N B A acidifiées ou non, sont très instables à la lumière solaire. Du brome est rapidement libéré sous l'action des rayons ultra-violets .

Il convient donc de conserver les solutions de N B S et N B A en flacons colorés bouchant émeri et à l'obscurité .

II - N B S et N B A EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACETIQUE .

A_/ A L' OBSCURITE

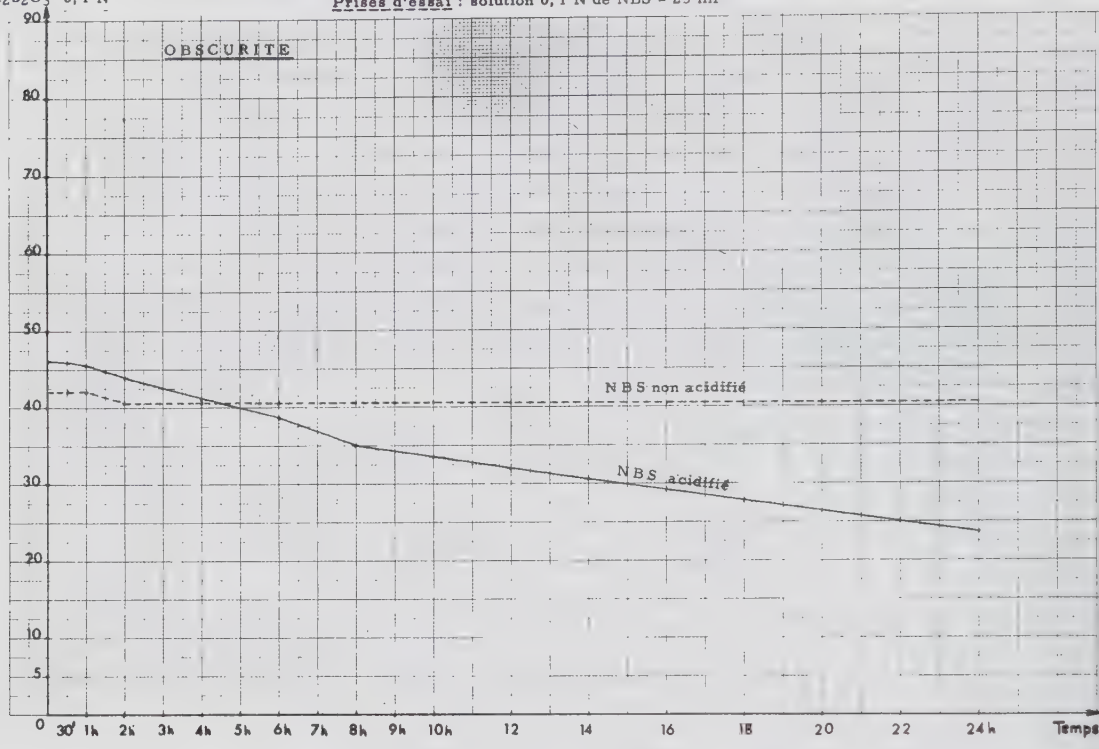
Contrairement aux solutions méthanoliques, les solutions de N B S et N B A dans l'acide acétique sont très stables . Les réactifs se conservent longtemps après leur préparation comme le montrent les courbes .

B / A LA LUMIERE SOLAIRE :

Les réactifs au N B S et N B A dans l'acide acétique résistent mieux à la lumière solaire que les solutions méthanoliques .

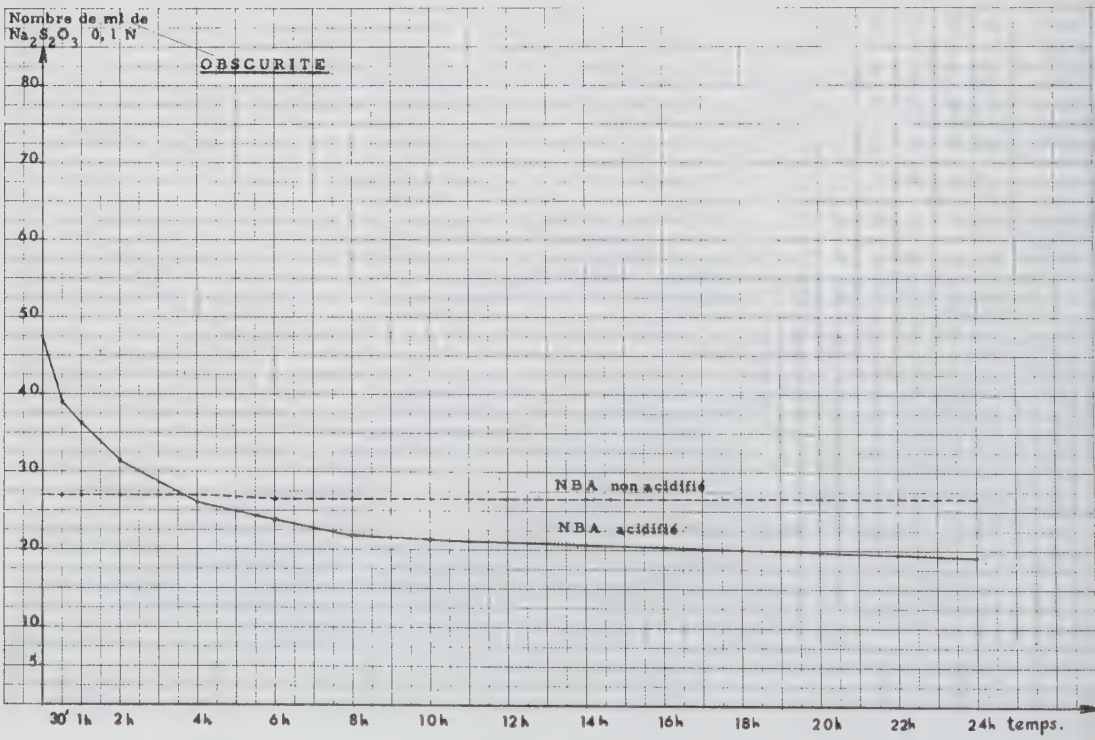
ETUDE DE LA STABILITE DU N BROMOSUCCINIMIDE
EN SOLUTION DANS LE METHANOL ACIDIFIE AU H_2SO_4 CONCENTRE (25 ml/l) ET NON ACIDIFIE

Prises d'essai : solution 0, 1 N de NBS = 25 ml



ETUDE DE LA STABILITE DU NBA EN SOLUTION DANS LE METHANOL ACIDIFIE (A L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRE) ET NON ACIDIFIE -

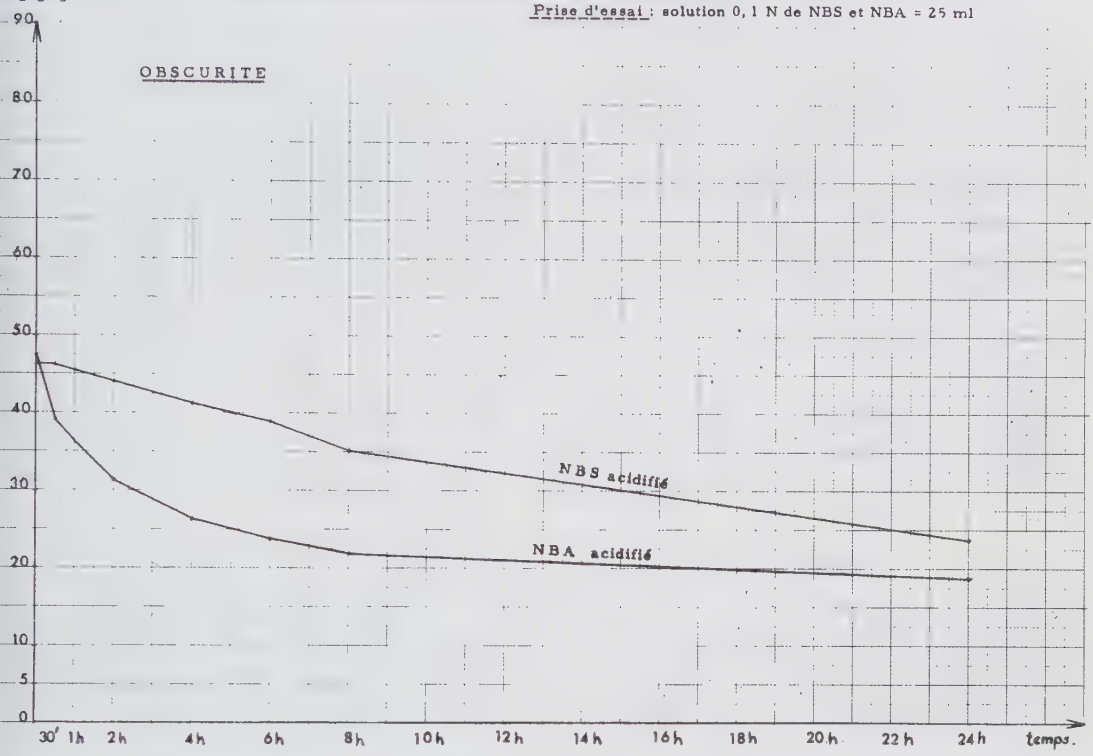
Prise d'essai : 25 ml de solution 0, 1 N (13, 8 g/l)



Nombre de ml de $Na_2S_2O_3$ 0, 1 N

ETUDE COMPARATIVE DE LA STABILITE DU NBS ET DU NBA EN SOLUTION DANS LE METHANOL ACIDIFIE AU H_2SO_4 CONCENTRE (25 ml/l)

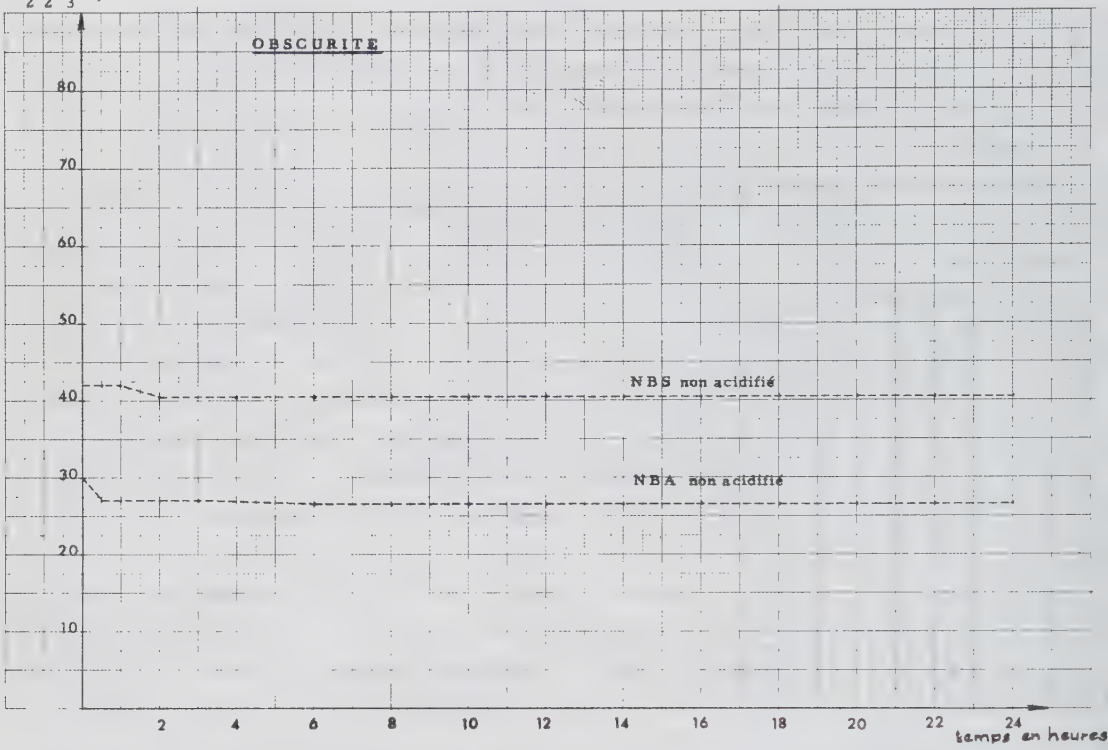
Prise d'essai : solution 0, 1 N de NBS et NBA = 25 ml



ETUDE COMPARATIVE DE LA STABILITE DU NBS ET NBA EN SOLUTION DANS LE METHANOL NON ACIDIFIE

Nombre de ml de $Na_2S_2O_3$ 0, 1 N

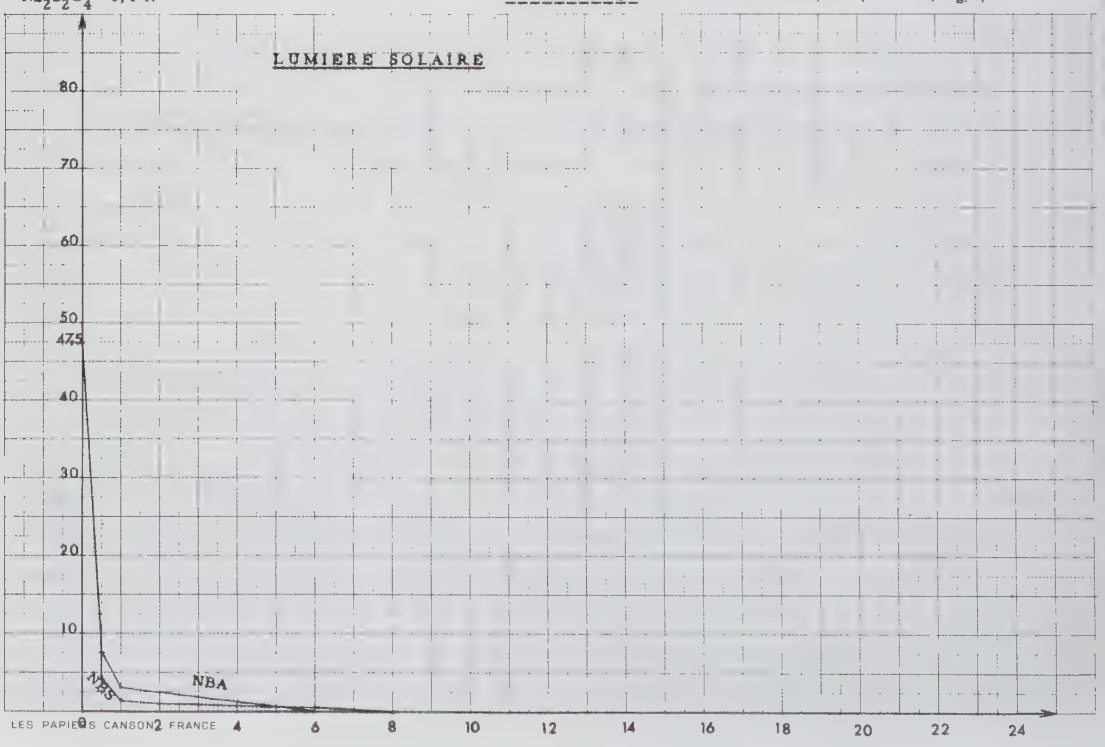
Prises d'essai : 25 ml de solution 0, 1 N (18 et 13, 8 g/l)



ETUDE COMPARATIVE DU NBS ET DU NBA EN SOLUTION DANS LE METHANOL ACIDIFIE

Nombre de ml de $Na_2S_2O_4$ 0, 1 N

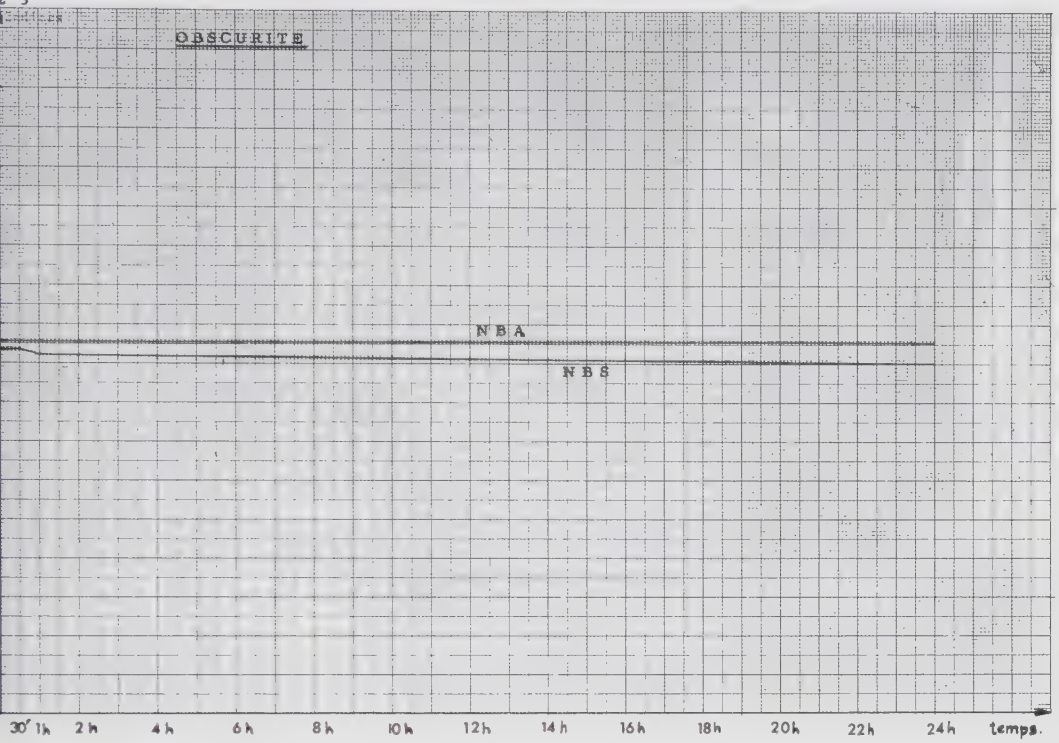
Prises d'essai : 25 ml de solutions 0, 1 N (18 et 13, 8 g/l)



DE COMPARATIVE DE LA STABILITE DU NBS ET DU NBA EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACETIQUE -

Prise d'essai : 25 ml de solutions 0, 1N de NBS et NBA

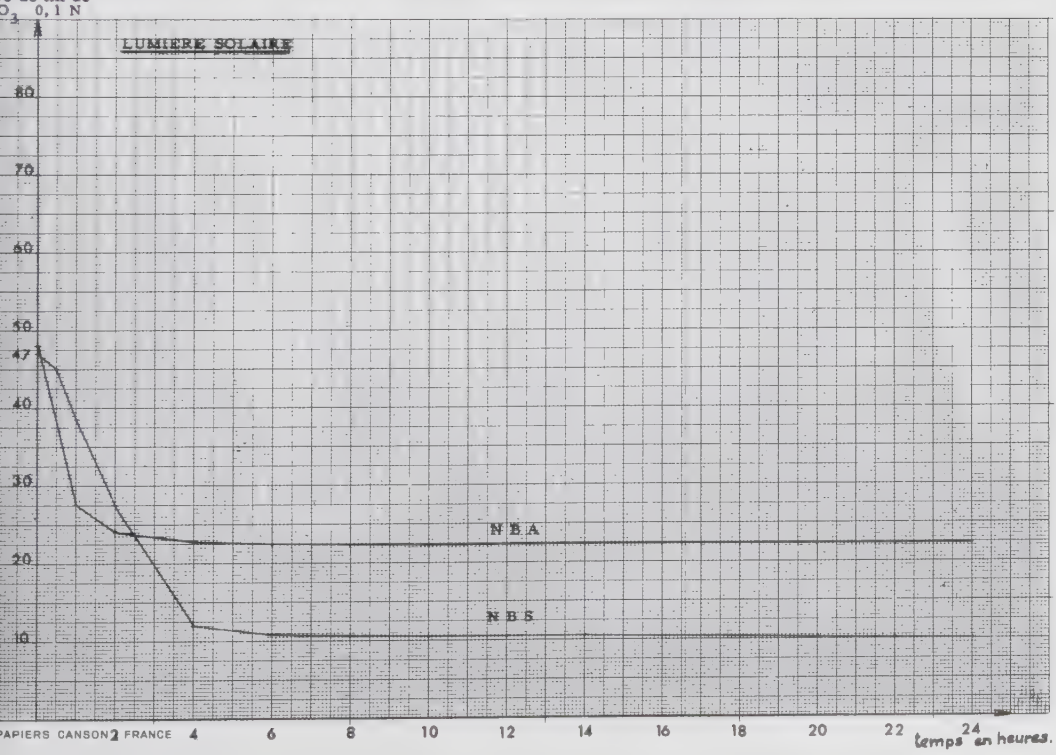
ore de ml de
$_2O_3$ 0, 1 N



DE COMPARATIVE DE LA STABILITE DU NBS ET DU NBA EN SOLUTION DANS CH_3COOH -

Prises : 25 ml de solutions 0, 1 N (18 et 13, 8 g/1)

re de ml de
O_3 0, 1 N



DEUXIEME PARTIE

BROMOACETOXYLATION

Le premier problème posé à JOVTSCHEFF (28 à 31) et à LOIZEAU (40) par la bromoacétoxylation était la faible solubilité du N B S dans l'acide acétique où il n'est pas possible d'obtenir un titre supérieur à 0, 15N (27 g/l) .

L'étude comparative de la solubilité du N B S et du N B A dans ce solvant nous a montré que, contrairement au N B S, le N B A y est beaucoup plus soluble et permet d'obtenir un réactif de titre supérieur à 0, 4 N . Dès lors, il était logique de penser que le N B A permettrait une addition plus poussée .

Nous envisagerons la bromoacétoxylation des composés suivants :

- Monoéthyléniques et dérivés monoéthyléniques à fonctions éloignées (dans lesquels il n'existe aucune influence entre la fonction et la double liaison)
- Diènes et polyènes non conjugués et conjugués
- Dérivés fonctionnels α - éthyléniques
- Acides gras non saturés et leurs glycérides .

Nous avons étudié l'addition en fonction du temps et de la concentration en réactif . Les indices trouvés, rassemblés en tableaux, rendent compte de nos résultats .

CHAPITRE I

MONOETHYLENIQUES ET DERIVES MONOETHYLENIQUES A FONCTIONS ELOIGNEES

1 - Amylène

2 - Cyclohexène

3 - α - Pinène

4 - Styrolène

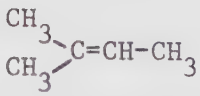
5 - Indène

6 - Citronellol

7 - Citronellal

8 - Chlorure d'allyle

A M Y L E N E



β iso amylène
Méthyl-2 butène-2
$C_5 H_{10}$
PM = 70,13
Ebn = 30°2

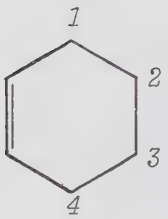
$d_4^{20} = 0,66$

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Amylène fraîchement distillé : 0,1 g
- Réactifs : solution de NBS = 25 ml
  solution de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
362,8	NBS 0,1 N (18 g/1)	156	166	198	237	248	*361*
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	117	133	139	149	159	162

CYCLOHEXENE



Tétrahydrobenzène-1,2,3,4

$C_6 H_{10}$

PM = 82,14

Ebn = 82 - 83°

d_4^{20} = 0,8102

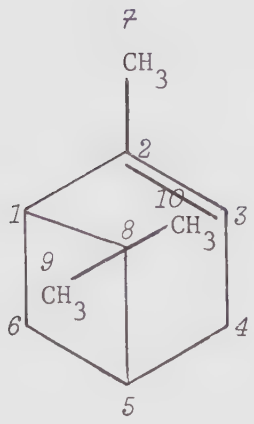
n_D^{20} = 1,4465

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Cyclohéxène fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS = 25 ml
  . solution de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
309,75	NBS 0,1 N (18 g/1)	257	292	301	304	306	307
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	177	215	250	280	309	

α P I N E N E



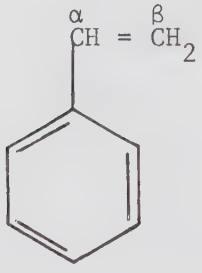
$C_{10}H_{16}$
PM = 136,24
Ebn = 155°C - 156°C
d_4^{20} = 0,8582
n_D^{20} = 1,4664

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- α-pinène fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS = 20 ml
  . solution de NBA = 20 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
187,5	NBS 0,1 N (18 g/1)	273	279,4	282,5	307,9	320,6	371,4
	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	177,8	254	311	355	395	430

STYROLENE



Phényl éthylène, vinylbenzène, styrène, cinnamène

$C_8 H_8$

PM = 104,14

Ebn = 144 -145°

d_4^{20} = 0,9060

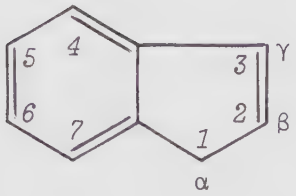
n_D^{20} = 1,5469

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Styrolène fraîchement distillé = 0,1g
- Réactifs :
  - . solution de NBS (0,1 N = 25 ml ; 0,15N = 20 ml)
  - . solution 0,1 N de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30mn	*1h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
244,8	NBS 0,1 N (18g/1)	25	104	119	137	168	205
	NBS 0,15N (27g/1)	114	120	135	173	184	238
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	127	158	231	244		

INDENE



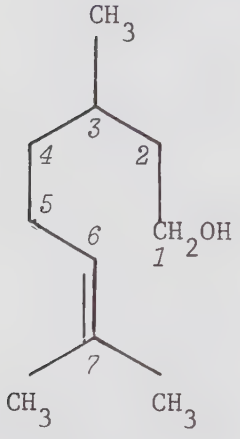
Indonaphtène
$C_9 H_8$
PM = 116,16
Ebn = 180 - 182°
d_4^{20} = 0,9915
n_D^{20} = 1,5777

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Indène fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS (0,1 N = 25 ml ; 0,15N = 20 ml)
  - . solution de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1h*	*2h*	*4 h*	*6h*	*24 h*
218,9	NBS 0,1 N (18 g/l)	57	127	144	158	183	209
	NBS 0,15N (27 g/l)	114	122	176	190	192	*218*
	NBA 0,1 N (13,8g/l)	139	174	209	*219*		

CITRONELLOL



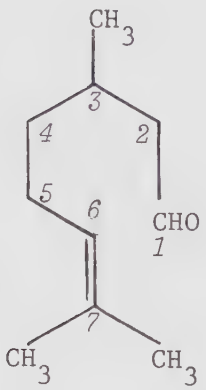
Diméthyl-3,7 octène-6 ol-1 (formeß)
Rhodinol
$C_{10}H_{20}O$
PM = 156,26
Ebn = 108 - 109°
d_4^{20} = 0,849 - 0,853
n_D^{20} = 1,456 - 1,458

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- citronellol fraîchement distillé = 0,1 g
- réactifs : . solution de NBS = 25 ml
  . solution de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
162,5	NBS 0,1 N (18 g/1)	158	162,5				
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	162					

CITRONELLAL



Diméthyl-3,7 octénal-6
Rhodinal
$C_{10}\ H_{18}\ O$
PM = 154,24
Ebn : 205 - 206°
d_4^{20} = 0,847 - 0,850
n_D^{20} = 1,4566

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- citronellal fraîchement distillé = 0,1 g
- réactifs : solution de NBS = 25 ml
  solution de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
164,9	NBS 0,1 N (18g/1)	120	140	161	163	*164*	
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	127	*165*				

CHLORURE D'ALLYLE

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}cl$$

Chloro-3 prapène-1 ou α chloropropylène

$C_3 H_5 cl$

PM = 76,53

Ebn = 43 - 45°

$d_4^{20} = 0,935$

$n_D^{20} = 1,416$

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Chlorure d'allyle fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS 25 ml
  . solution de NBA 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
334	NBS 0,1 N (18g/l)	0	36	36	51	96	112
	NBA 0,1 N (13,8g/l)	114	161	238	317	*334*	

CONCLUSION :

Les carbures monoéthyléniques et les dérivés monoéthyléniques à fonctions éloignées réagissent normalement avec le N B S et le N B A en solution dans l'acide acétique .

Le Styrolène et l'indène nécessitent cependant un réactif au N B S plus concentré .

Le cas du pinène est particulier . La réaction semble se poursuivre par une substitution . L'indice fourni par bromoacétoxylation est en accord avec la substitution d'un atome de brome (en plus, bien entendu de la réaction d'addition) .

CHAPITRE II

DIENES ET POLYENES NON CONJUGUES ET CONJUGUES

A_/ DIENES ET POLYENE NON CONJUGUES

1 - Hexadiène - 1, 5 (Diallyle)
2 - Limonène
3 - Squalène

B_/ DIENES ET POLYENES CONJUGUES

1 - Isoprène
2 - Hexadiène - 2, 4
3 - Cyclopentadiène
4 - Cyclohexadiène - 1, 3
5 - α - Phellandrène
6 - Cycloheptatriène
7 - Acide abiétique
8 - β Carotène
9 - Vitamine A

HEXADIENE - 1,5

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CH}=\overset{6}{CH_2}$$

Hexadiène-1,5 ou Diallyle

C_6H_{10}

PM = 82,15

Ebn : 59°C-60°C.

$d_4^{20} = 0,6910$

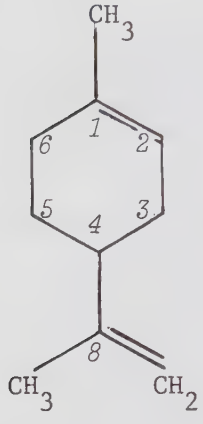
$n_D^{20} = 1,4333$

Bromoacétoxylation au NBS et NBA.

- Héxadiène -1,5 fraichement distillé = 0,1 g
- Réactifs : solution de NBS : 35 ml
  solution de NBA : 35 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 309,75	NBS 0,1 N (18g/1)	196,85	257	257	260,3	273	387,3
2F = 619,5	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	184	241,3	361,9	546	*619*	

L I M O N E N E



Paramentha-1,8 diène

$C_{10}\ H_{16}$
PM = 136,22
Ebn = 175-176°C.

d_4^{20} = 0,8422

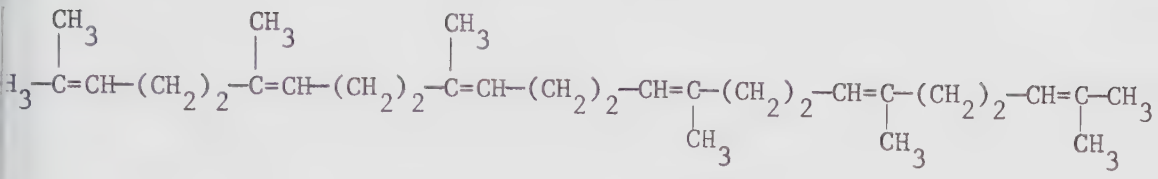
n_D^{20} = 1,4746

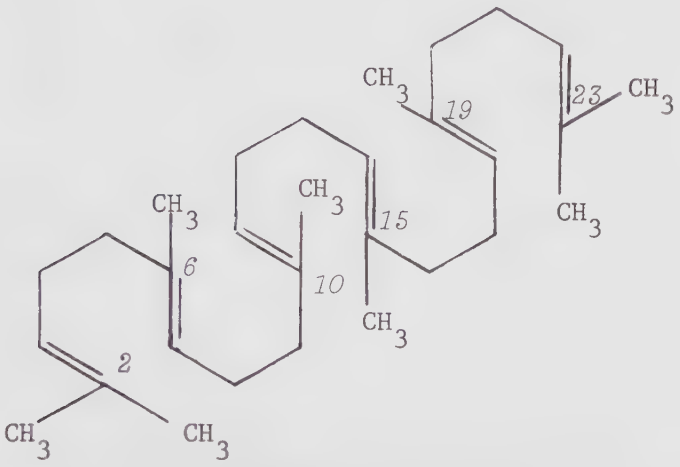
Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Limonène fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS { 0,1 N 20 ml / 0,15 N 15 ml
  - . solutions de NBA { 0,1 N 20ml / 0,2 N 10ml

Indices Théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 186,7	NBS 0,1 N (18g/1)	206	216	231	240	245	300
	NBS 0,15 N (27g/1)	218	230	238	246	262	348
2F = 373,5	NBA 0,1 N (13,8g/1)	298	310	325	335	345	373
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	349	355	361	373		

SQUALENE





Hexaméthyl-2,6,10,15,19,23 tétracosahexène-2,6,10,14,18,23
Spinacène
$C_{30}\ H_{50}$
PM = 410,73
Eb_{25mm} = 285°C
d_4^{20} = 0,8562
n_D^{20} = 1,4965

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Squalène 0,1 g
- Réactif : Solution de NBS = 25 ml
  Solution de NBA = 25 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 61,95 2F =123,9 3F =185,85	NBS 0,1 N (18 g/1)	336	339	343	358	371	444
4F =247,8 5F =309,75 6F =317,7	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	263	317	422	468	527	557

I S O P R E N E

$CH_2{=}CH_3\ CH{=}CH_2$

1 2 3 4

Méthyl-2 butadiène-1,3

$C_5\ H_8$

PM = 68,12

Ebn = 34-37°C

d_4^{20} = 0,6823

n_D^{20} = 1,4216

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Isoprène fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS { 0,1 N = 30 ml ; 0,15N = 25 ml
  - . solutions de NBA { 0,1 N → 30 ml ; 0,2 N → 20 ml ; 0,4 N → 15 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 373,5	NBS 0,1 N (18 g/1)	158	247	281	339	360	387
	NBS 0,15 N(27 g/1)	158	294	330	370	410	590
2F = 747	NBA 0,1 N (13,8g/1)	225	317,5	520	746		
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	333,3	479,4	747			
	NBA 0,4 N (55,2g/1)	570	747				

HEXADIENE - 2,4

1 2 3 4 5 6
$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$

Hexadiène-2 cis, 4 trans ou Dipropényle
$C_6 H_{10}$
PM = 82,14
Ebn = 80 - 82°C.

$d_4^{20} = 0,7196$

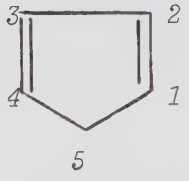
$n_D^{20} = 1,4516$

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Héxadiène-2,4 fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs : solution de NBS 35 ml
  solution de NBA 35 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 309,75	NBS 0,1 N (18g/1)	292	301	304	339	358	368
2F = 619,50	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	263	395	549	*619*		

CYCLOPENTADIENE



$C_5 H_6$
PM = 66,10
Ebn = 40,82 - 41°C.

d_4^{20} = 0,8021

n_D^{20} = 1,4429

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Cyclopentadiène fraîchement distillé à partir de son dimère le Dicyclopentadiène : 0,1 g
- Réactifs : . solution 0,1 N de NBS : 35 ml
  . solutions de NBA { 0,1 N → 35 ml ; 0,2 N → 25 ml ; 0,4 N → 15 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24h*
1F = 384,8	NBS 0,1 N (18 g/1)	355	368	412	466	533	642
2F = 769,8	NBA 0,1 N (13,8g/1)	307	419	600	680	682	720
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	444	657	711	738	750	762
	NBA 0,4 N (55,2g/1)	654	700	740	750	760	769

CYCLOHEXADIENE - 1,3

Dihydro-1,3 benzène
$C_6 H_8$
PM = 80,13
Ebn = 79 - 80°C.
d_4^{20} = 0,8405

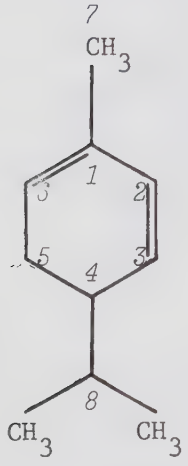
n_D^{20} = 1,4153

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Cyclohexadiène-1,3 fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs : . solution 0,1 N de NBS = 35 ml
  . solutions de NBA { 0,1 N = 35 ml / 0,2 N = 25 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 317,5 2F = 635	NBS 0,1 N (18 g/l)	260	273	276	279	282	300
	NBA 0,1 N (13,8g/l)	292	349	492	533	561	584
	NBA 0,2 N (27,6 g/l)	409	466	510	560	580	590

α-PHELLANDRENE



Isopropyl-5 méthyl-2 cyclohexadiène-1,3

$C_{10}H_{16}$

PM = 136,22

Ebn = 173 - 174°C.

d_4^{20} = 0,8558

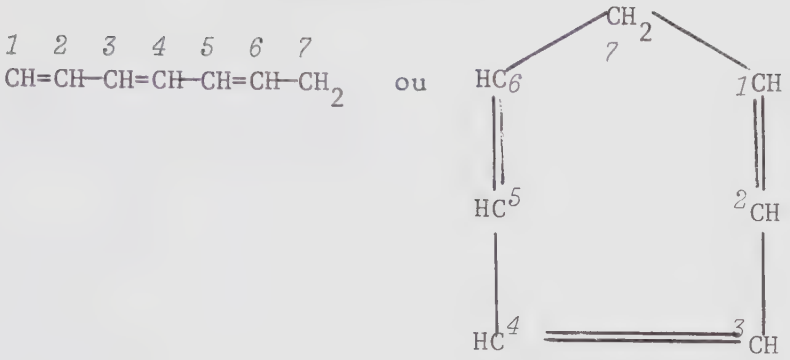
n_D^{20} = 1,477

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- α phellandrène fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS { 0,1 N → 30 ml ; 0,15N → 25 ml
  - . solutions de NBA { 0,1 N → 30 ml ; 0,2 N → 20 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24h*
1F = 186,7	NBS 0,1 N (18 g/1)	41	81	91	105	121	150
	NBS 0,15N (27 g/1)	76	105	122	129	145	160
1F = 373,5	NBA 0,1 N (13,8g/1)	117	133	136	139	149	168
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	127	133	139	146	152	171

CYCLOHEPTATRIENE



Tropilidène
$C_7 H_8$
PM = 92,14
Ebn = 116°C.

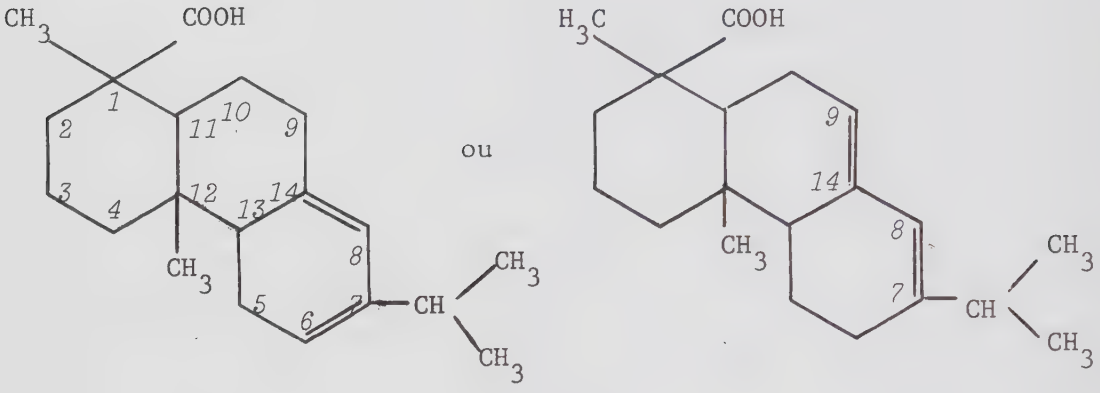
n_D^{25} = 1,5208

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Cycloheptatriène fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs : . solution 0,1 N de NBS = 40 ml
  . solutions de NBA { 0,1 N = 40 ml / 0,2 N = 30 ml / 0,4 N = 20 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 276 2F =552,17 3F =828,2	NBS 0,1 N (18 g/1)	228	234	250	275	300	360
	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	234	279	492	565	593	638
	NBA 0,2 N (27,6 g/1)	473	549	574	612	622	666
	NBA 0,4 N (55,2 g/1)	590	609	625	635	660	704

ACIDE ABIETIQUE



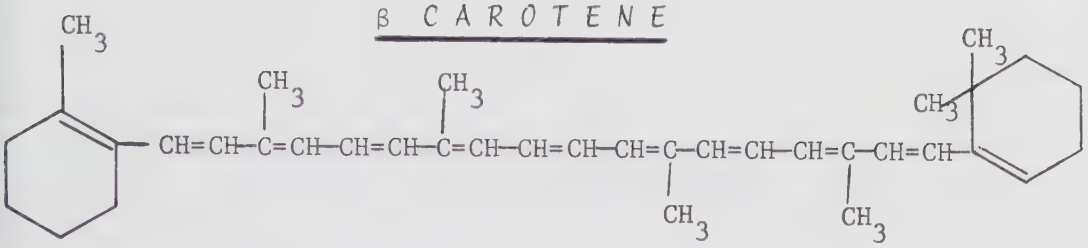
Acide sylvique
$C_{20}\ H_{30}\ O_2$
PM = 302,16
F = 172 - 173°C

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Acide abiétique : 0,1 g
- Réactifs . solution de NBS = 25 ml
  . solution de NBA = 25 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 84,1	NBS 0,1 N (18 g/1)	203	209	241	269	282	320
2F = 168,2	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	168	184	215	266	272	292

β CAROTENE



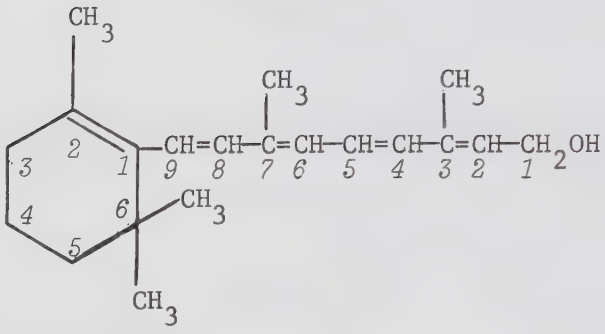
$C_{40}\ H_{56}$
PM = 536
F = 184°C.

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- β carotène = 0,1 g
- Réactifs . solution de NBS 30 ml
  . solution de NBA 30 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 47,5 2F = 94,7 3F = 142,16 4F = 189,5 5F = 236,9	NBS 0,1 N (18g/1)	85	96	102	125	150	200
6F = 184,3 7F = 331,7 8F = 379,1 9F = 426,4 OF = 473,8 1F = 521,2	NBA 0,1 N (13,8g/1)	152	168	180	193	206	244

VITAMINE A



Diméthyl-3,7 (triméthyl-2,6,6 cychohexène-1 yl) nonatétraène-2,4,6,8,ol-1.

$C_{20}H_{30}O$

PM = 286

Eb = 120-125° C.

$n_4^{20} = 1,6410$

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Vitamine A = 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS 30 ml
  . solution de NBA 30 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 88,8 2F = 177,6 3F = 266,4 4F = 355,2 5F = 444	NBS 0,1 N (18 g/1)	225	238	250	266	282	292
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	212	244	250	263	292	355

CONCLUSION :

A_/ La saturation du diallyle et du limonène est totale avec le N B A . Elle est incomplète avec le N B S . Pour le squalène, nos résultats semblent indiquer une substitution surajoutée à une addition .

titre des solutions	indices théoriques	indices trouvés			
		30 mn	1 h	2 h	4 h
N B S 0,1N(18 g/l)	1F= 61,95 2F= 123,9 3F= 185,85	336	339	343	358
N B A 0,1N (13,8g/l)	4F= 247,8 5F= 309,75 6F= 317,7	263	317	422	452

B_/ Avec l'isoprène, l'hexadiène-2, 4, le cyclopentadiène, le N B S réagit totalement avec la première double liaison, partiellement avec la seconde, tandis que le N B A permet une saturation totale .

La réaction du N B S avec le cyclohexadiène correspond à la saturation d'une double liaison . Le N B A réagit en plus avec la seconde, sans toutefois la saturer totalement .

L' α - phellandrène réagit mal avec le N B S comme avec le N B A et la réaction affecte à peine une double liaison .

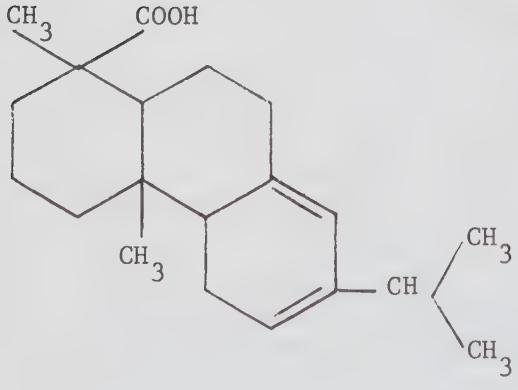
La réaction est variable pour les polyènes conjugués .

Le N B S affecte un peu plus d'une double liaison pour les dienes, ou deux doubles liaisons du cycloheptatriène.

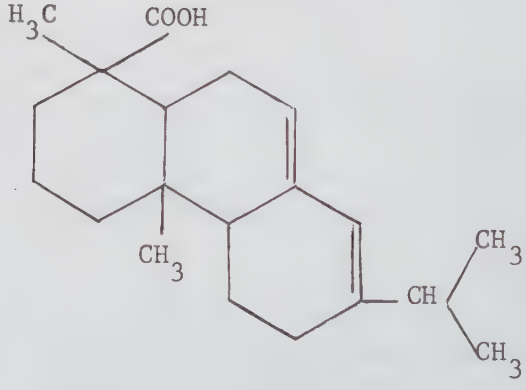
Le N B A se fixe partiellement sur la troisième double liaison .

Pour le β carotène , le N B S met en jeu presque six doubles liaisons, le N B A seulement cinq - Pour la vitamine A au contraire, la fixation correspond à plus de trois doubles liaisons pour le N B S, à plus de quatre pour le N B A .

Cas de l'acide abiétique $C_{20}H_{30}O_2$ PM = 302



I



II

Formule (I) ou (II) selon RUZICKA et BACON (57) .

L'acide abiétique est à rapprocher du pinène et du squalène . La réaction va au-delà de l'addition . Ce phénomène a été signalé avant nous par de nombreux chercheurs (25-27-57) , JOHANSON en particulier qui déterminant l'indice d'iode par la méthode de Hübl (27) a obtenu des indices trop élevés qu'il a attribués à une substitution.

indices théoriques	indices trouvés				
	2 h	6 h	14 h	29 h	68 h
1F= 84, 1 2F= 168, 2	143	160	184	196	225

Nos résultats confirment cette opinion . Il est logique d'admettre la formation d'un dérivé de substitution dibromé .

indices théoriques	titre des solutions	indices trouvés					
		30mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24h
1F= 84,1 2F= 168,2	N B S 0,1N (18 g/l)	203	209	241	269	282	320
	N B A 0,1N (13,8 g/l)	168	184	215	266	272	292

L'addition sélective sur l'acide abiétique n'est possible qu'avec des réactifs moins agressifs que le brome, par exemple le thiocyanogène $(SCN)_2$ comme l'a montré MESNARD (48) avec une solution éthérée 2/3 N .

indices théoriques	titre de la solution de $(SCN)_2$	indices trouvés				
		30mn	3h1/2	7h1/2	15h	22h
1F= 84,1 2F= 168,2	2/3 N	88,9	120,95	133,04	148,77	169,33

CHAPITRE III

DERIVES FONCTIONNELS α-ETHYLINIQUES

La présence, en α par rapport à la double liaison d'un groupement électronégatif (ou électro-attractif) diminue la négativité du carbone éthylénique ou la mobilité du doublet π .

Il est possible que les dérivés de ce type soient réfractaires à l'addition par les réactifs électrophiles, la règle de MARKOWNIKOFF (41) est inversée, le carbone le plus substitué devenant négatif . C'est le cas des fonctions carbonylées, aldéhyde, acide .

$$CH_2= CH- \underset{\underset{OH}{|}}{C = O} \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2- \overset{-}{C}H- \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{+}{C}- O^-}$$

Le carbone positif du carboxyle affaiblit la charge négative du carbone éthylénique voisin ; le caractère positif de la double liaison sera augmenté .

L'attaque électrophile sera difficile .

Nous avons donc vérifié le comportement du N B S et du N B A vis-à-vis de certains composés α—éthyliniques : alcools, aldéhydes, acides, cétones .

I - ALCOOLS α-ETHYLENIQUES

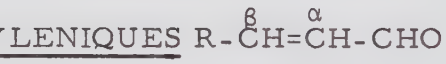
1- Alcool allylique

2- Alcool cinnamique

3- Linalol

4- Géraniol

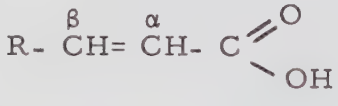
5- Nérolidol

II - ALDEHYDES α-ETHYLENIQUES 

1- Citral

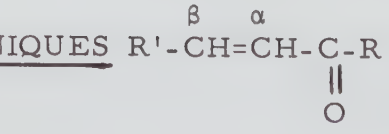
2- Aldéhyde cinnamique

III - ACIDES CARBOXYLIQUES α-ETHYLENIQUES



1- Acide maléique

2- Acide cinnamique

IV - CETONES α-ETHYLENIQUES 

- Oxyde de mésityle

ALCOOL ALLYLIQUE

β α
CH_2=CH-CH_2OH
3 2 1

Propène 01-1
$C_3 H_6 O$
PM = 58,08
Ebn = 97°C.

d_4^{20} = 0,8540

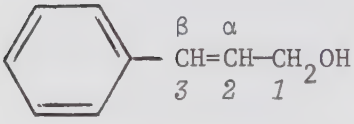
n_D^{20} = 1,4135

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Alcool allylique : 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS 25 ml
  . solution de NBA 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
437,9	NBS 0,1 N (18 g/1)	0	59	117	130	156	186
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	155	171	241	346	428	438

ALCOOL CINNAMIQUE



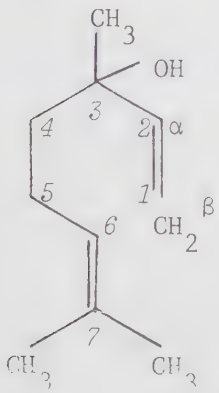
Phényl-3 propène-2 ol-1
$C_9 H_{10} O$
PM = 134
Ebn = 250° - 257°C
d_4^{20} =
n_D^{20} = 1,5819

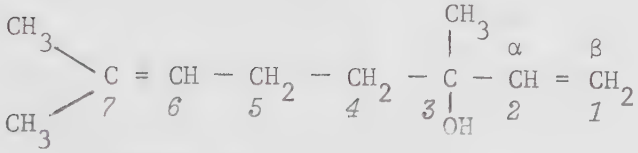
Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Alcool cinnamique = 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS = 25 ml
  . solution de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
189,5	NBS 0,1 N (18 g/l)	0	77	79	87	91	126
	NBA 0,1 N (13,8g/l)	89	113	140	*189*		

L I N A L O L





Diméthyl-3,7 octadiène-2,6 ol-3

$C_{10} H_{18} O$

PM = 154,24

Ebn = 196 - 198°C

$d_4^{20} = 0,8700$

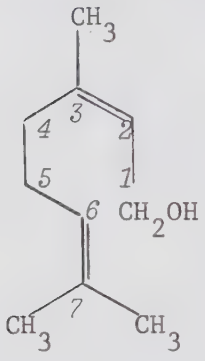
$n_D^{20} = 1,4623$

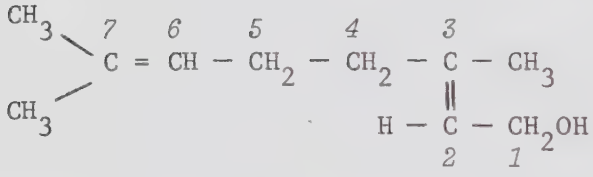
Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Linalol fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs : . solution 0,1 N de NBS →25 ml
  . solutions de NBA (0,1 N →25 ml
  (0,2 N →15 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 H*
1F = 164,9	NBS 0,1 N (18 g/l)	142	189	191	192	194	237
2F = 329,8	NBA 0,1 N (13,8g/l)	139	177	206	212	215	242
	NBA 0,2 N (27,6g/l)	263	304	329			

GERANIOL





Diméthyl-3,7 octadiène-2,6 ol-1
Nérolol, lémonol, lavandol, aurantiol

$C_{10}H_{18}O$

PM = 154,24

Ebn = 230°

$d_4^{15} = 0,8830$

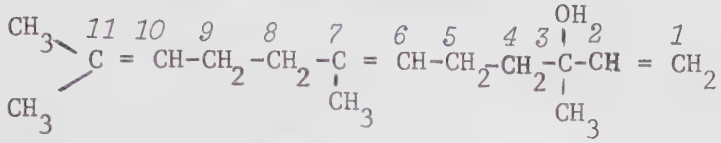
$n_D^{20} = 1,4766$

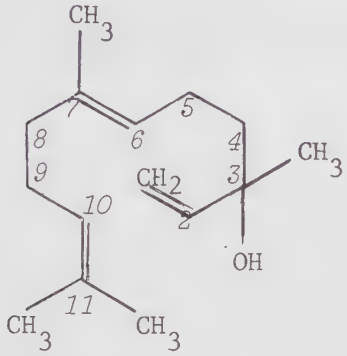
Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Géraniol fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactif : . solution de NBS = 25 ml
  . solution de NBA = 25 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6h*	*24 h*
IF = 164,9	NBS 0,1 N (18 g/1)	180	234	238	243	263	310
IF = 329,8	NBA 0,1 N (13,8g/1)	200	244	330			

NEROLIDOL





Triméthyl-3,7,11 dodécatriène-1,6,10 ol-3

$C_{15}H_{26}O$

PM = 222,37

Ebn = 276°C

$d_4^{20} = 0,8783$

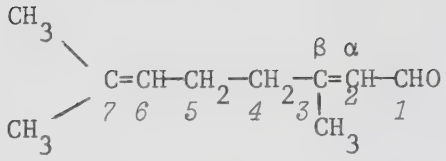
$n_D^{20} = 1,4898$

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

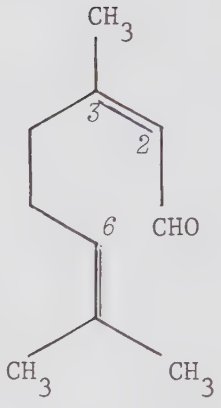
- Nérolidol fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS = 25 ml
  . solution de NBA = 25 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 114,4	NBS 0,1 N (18 g/1)	215	261	272	279	292	324
2F = 228,8							
3F = 343,2	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	231	314	343			

C I T R A L



ou



Diméthyl-3,7 octadiénal-2,6

$C_{10} H_{16} O$

PM = 152,22

Ebn = 228 - 229°C

d_4^{20} = 0,897

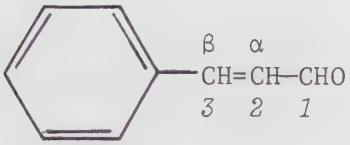
n_D^{20} = 1,486 - 1,490

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Citral fraîchement distillé (Ebn = 228°C) = 0,1 g
- Réactifs = . solution de NBS = 25 ml
  . solution de NBA = 25 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 167,1	NBS 0,1 N (18 g/l)	130	134	*187*	190	196	240
2F = 334,2	NBA 0,1 N (13,8g/l)	142	*190*	247	295	320	*334*

ALDEHYDE CINNAMIQUE



Transphényl-3 propénal-2
β phénylacroléine, cinnamaldéhyde

$C_9 H_8 O$

PM = 132,16

Ebn = 252 - 253°C

d_4^{20} = 1,0497

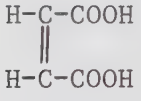
n_D^{20} = 1,6195

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Aldéhyde : cinnamique fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS = 25 ml
  . solution de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
192,4	NBS 0,1 N (18 g/1)	0	0	61	86	104	186
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	69	88	136	149	171	192

ACIDE MALEIQUE



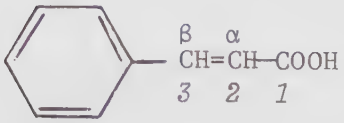
Acide cis butène dioïque
$C_4 H_4 O_4$
PM = 116,07
F = 132°

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Acide maléique = 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS = 25 ml
  . solution de NBA = 25 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24h*
218,9	NBS 0,1 N (18 g/1)	0	0	0	0	0	0
	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	3	3	3	6	9	12

ACIDE CINNAMIQUE



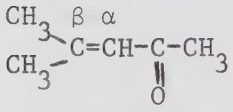
Acide phénylacrylique
$C_9 H_8 O_2$
PM = 148,16
F = 133°

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Acide cinnamique = 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS = 25 ml
  . solution de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
171,6	NBS 0,1 N (18 g/l)	0	55	93	124	150	*171,6*
	NBA 0,1 N (13,8g/l)	63	101	146	*171*		

OXYDE DE MESITYLE



Méthyl-4 pentène-3 one-2
Méthylisobuténylcétone
$C_6 H_{10} O$
PM = 98,14
Ebn = 129 - 130°C.

d_4^{20} = 0,8569

n_D^{20} =

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Oxyde de mésityle fraîchement distillé = 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS = 20 ml
  . solution de NBA = 20 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
259	NBS 0,1 N (18g/l)	0	0	93	125	153	200
	NBA 0,1 N (13,8g/l)	107	171	259			

ACIDE SORBIQUE

6 5 4 3 2 1
CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH

Acide héxadiène-2,4 oïque

$C_6 H_8 O_2$
PM = 112,12
F = 133°

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Acide sorbique : 0,1 g
- Réactifs : . solution 0,1 N de NBS = 30 ml
  . solutions de NBA { 0,1 N = 30 ml ; 0,2 N = 20 ml ; 0,4 N = 10 ml }

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réatrifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 H*
1F = 226,7 2F = 453,4	NBS 0,1 N (18 g/l)	0	50	60	66	73	80
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	53	106	165	227	252	263
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	103	153	227	255	270	273
	NBA 0,4 N (55,2g/1)	205	226	255	273	285	288

ACIDE MUCONIQUE
(trans, trans)

6 5 4 3 2 1
HOOC-CH=CH-CH=CH-COOH

Acide hexadiène-2 trans, 4 trans dioïque
ou Acide butadiène-2,4 dicarboxylique-1,6

$C_6 H_6 D_4$
PM = 142,11
F = 305°

Bromoacétoxylation au NBS et NBA

- Acide muconique = 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS = 25 ml
  . solution de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 178,8	NBS 0,1 N (18g/l)	0	0	0	0	0	0
2F = 357,6	NBA 0,1 N (13,8g/l)	0	3	6	9	12	15

CONCLUSION :

Non seulement les fonctions alcool et cétone, mais aussi la fonction aldéhyde n'exercent pas d'influence sensible sur la réaction .

L'influence du carboxyle est variable : l'acide maléique réagit très mal, alors que la fixation est normale pour l'acide cinnamique .

Cas particuliers :

Nous avons envisagé deux cas particuliers de dérivés fonctionnels α-éthyléniques :

- L'acide sorbique
- L'acide muconique

a) Acide sorbique :

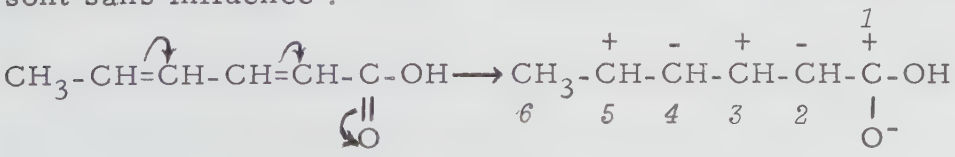
La molécule d'acide sorbique ou acide hexadiène - 2, 4 oïque

$$\overset{6}{CH_3} - \overset{5}{CH} = \overset{4}{CH} - \overset{3}{CH} = \overset{2}{CH} - \overset{1}{COOH}$$

présente une double particularité :

1- Elle constitue un système diénique conjugué .

2- Elle possède , en α par rapport au carboxyle, une double liaison sur laquelle de nombreux réactifs sont sans influence .



Il est à prévoir que l'acide sorbique ne se comportera pas comme un diène .

Divers auteurs ont montré la différence très nette de réactivité entre les deux doubles liaisons .

a) Le brome se fixe presque exclusivement en 4-5, avec cependant formation d'un peu de dérivé dibromé 2-3 et de dérivé tétrabromé (1, 26) .

b) Le chlorure d'iode, les acides hypochloreux et hypobromeux (6, 26) , l'acide iodhydrique (17) saturent seulement la double liaison en 4-5 . Seul l'acide bromhydrique se fixe sur les deux doubles liaisons (17) .

MAUREL et Mlle TOUYE (43) ont tenté, sans succès, d'appliquer en analyse quantitative les réactifs de Wijs au chlorure d'iode (67) , de Hanus au bromure d'iode (21) et de Kaufman au mélange bromure de potassium-bromate de potassium-acide sulfurique (32 à 34) .

RABY et MESNARD (56) ont montré que le thiocyanate d'iode ISCN se fixe seulement sur la double liaison en 4-5 .

indices théoriques	concentration des réactifs		indices trouvés			
		réactifs	20mn	1 h	2 h	6 h
1F = 226, 7	2/3 N	$(SCN)_2$	122,5	168,4	225,8	225,8
2F = 453, 4		ISCN	128,6	169,8	222,7	227,7

Nos résultats ont été les suivants :

En milieu acétique, l'acide sorbique réagit très mal avec le N B S . Le N B A sature une double liaison en 1 h, mais contrairement au thiocyanate d'iode, réagit partiellement sur la deuxième double liaison .

indices théoriques	concentration des réactifs	indices trouvés					
		30mn	1h	2h	4h	6h	24h
1F = 226,7	N B S 0, 1N	0	50	60	66	73	80
2F = 453,4	N B A 0, 1N	53	106	165	227	252	263

b) Pour l'acide muconique ou acide hexadiène-2, 4 dioïque :

$$\overset{6}{HOOC} - \overset{5}{CH} = \overset{4}{CH} - \overset{3}{CH} = \overset{2}{CH} - \overset{1}{COOH}$$

la présence d'un carboxyle en α de chacune des doubles liaisons, laisse prévoir une réaction difficile . De fait, la fixation est nulle avec le N B S, très faible avec le N B A :

indices théoriques	concentration des réactifs	indices trouvés					
		30mn	1h	2h	4h	6h	24h
1F= 178, 8	NBS 0, 1 N	0	0	0	0	0	0
2F= 357, 7	NBA 0, 1 N	0	3	6	9	12	15

CHAPITRE IV

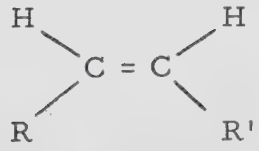
ACIDES GRAS NON SATURES ET LEURS GLYCERIDES

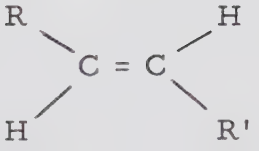
Parmi les constantes fondamentales des corps gras, l'indice d'iode est l'une des plus importantes . La chimie analytique des produits oléagineux y puise des renseignements précieux sur les falsifications et les propriétés siccatives dues au degré d'insaturation des acides gras comme l'ont fait remarquer LEWKOWITSCH (39) et HUBL (25) .

Depuis les méthodes de HUBL et WIJS au chlorure d'iode, d'autres techniques ont été proposées . Récemment JOVTSCHEFF (28 à 31) a appliqué aux acides gras et corps gras la Bromoacétoxylation au N B S . Il a notamment décrit les dérivés d'addition des divers acides gras monoéthyléniques et a montré que :

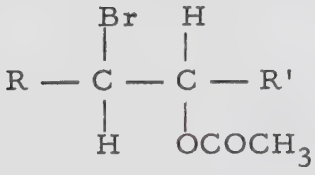
- Les acides cis (oléique, pétrosélinique, érucique) conduisent aux acides thréo-DL
- Les acides trans (élaïdique , pétrosélaïdique, brassidique) conduisent aux acides érythro -DL .

Soit R - CH = CH - R' l'acide considéré =

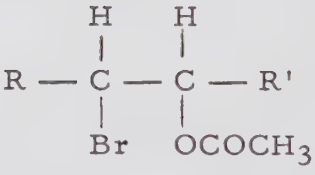




cis



trans



thréo

érythro

Nous avons repris ces travaux et nous avons considéré de plus la bromoacétoxylation avec le N B A .

I - ACIDES GRAS NON SATURES

A/ MONOETHYLENIQUES EN C_{18} et C_{22}

1°- En C_{18}

- 1 acide oléique (cis)
- 2 acide élaïdique (trans)
- 3 acide ricinoléique (cis hydroxyoléique)
- 4 acide pétrosélinique (cis)

2°- En C_{22}

- 5 acide érucique (cis)
- 6 acide brassidique (trans)

B/ DIETHYLENIQUES EN C_{18}

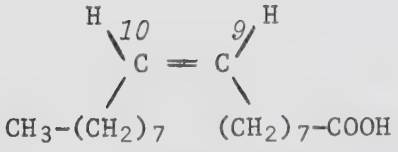
- 7 acide linoléique (cis - cis)

C/ FRIETHYLENIQUES EN C_{18}

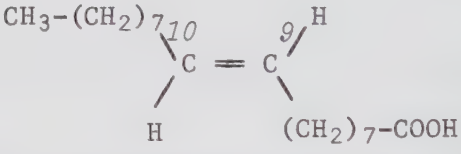
- 8 acide linolénique (cis - cis- cis)
- 9 acide α éléostéarique (cis-cis-trans) } 3F conjugués
- 10 acide β éléostéarique (trans-cis-cis) }

ACIDES GRAS NON SATURES

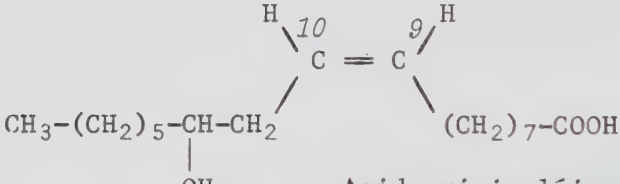
M O N O E T H Y L E N I Q U E S



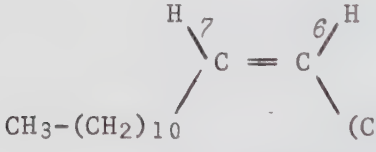
Acide oléique $C_{18}H_{34}O_2$
(Acide cis octadécène 9 oïque)



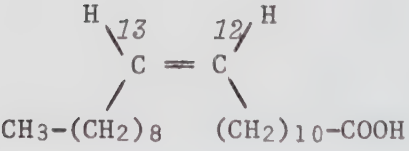
Acide élaïdique $C_{18}H_{34}O_2$
(Acide trans octadécène 9 oïque)



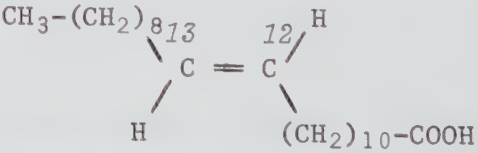
Acide ricinoléique $C_{18}H_{34}O_3$
(Acide hydroxy-12 cis octadécène 9 oïque)



Acide pétrosélinique $C_{18}H_{34}O_2$
(Acide cis octadécène 6 oïque)



Acide érucique $C_{22}H_{42}O_2$
(Acide cis docosène 12 oïque)



Acide brassidique $C_{22}H_{42}O_2$
(Acide trans docosène 12 oïque)

ACIDES GRAS NON SATURES

D I E T H Y L E N I Q U E S

$$CH_3-(CH_2)_4-\overset{13}{CH} == \overset{12}{CH}-CH_2-\overset{10}{CH} == \overset{9}{CH}-(CH_2)_7-COOH$$

Acide linoléique $C_{18}H_{32}O_2$

(Acide octadécadiène cis 9, cis 12 oïque) cis - cis

T R I E T H Y L E N I Q U E S

$$CH_3-CH_2-\overset{16}{CH} == \overset{15}{CH}-(CH_2)_2-\overset{12}{CH} == \overset{11}{CH}-\overset{10}{CH} == \overset{9}{CH}-(CH_2)_7-COOH$$

Acide linolénique $C_{18}H_{30}O_2$

(Acide octadécatriène cis 9, 11, 15 oïque)

$$CH_3-(CH_2)_3-\overset{13}{CH} == \overset{11}{CH}-\overset{10}{CH} == \overset{9}{CH}-(CH_2)_7-COOH$$

Acides éléostéariques $C_{18}H_{30}O_2$

(Acide octadécatriène 9 , 11 , 13 oïque)

1/ Acide α éléostéarique

cis - cis - trans

2/ Acide β éléostéarique

trans - cis - cis

BROMOACETOXYLATION
des
ACIDES GRAS NON SATURES
AU NBS et NBA

A C I D E S G R A S N O N S A T U R E S	Nombre de doubles liaisons	Indices théoriques (calculés)
Acide oléique $C_{18}H_{34}O_2$ *Cis* Δ^{9-10}	1 F	*90,07*
Acide élaïdique $C_{18}H_{34}O_2$ *trans* Δ^{9-10}	1 F	*90,07*
Acide ricinoléique $C_{18}H_{34}O_2$ *hydroxy*$_{12}$ *cis* Δ^{9-10}	1 F	*85,5*
Acide pétrosélinique $C_{18}H_{34}O_2$ *Cis* Δ^{6-7}	1 F	*90,07*
Acide érucique $C_{22}H_{42}O_2$ *Cis* Δ^{12-13}	1 F	*75*
Acide brassidique $C_{22}H_{42}O_2$ *trans* Δ^{12-13}	1 F	*75*
Acide linoléique $C_{18}H_{32}O_2$ *Cis* Δ^{9-10} , *Cis* Δ^{12-13}	2 F	*1 F = 90,7* *2 F = 181,4*
Acide linolénique $C_{18}H_{32}O_2$ *Cis* Δ^{9-10} , *Cis* Δ^{11-12} , *Cis* Δ^{15-16}	3 F dont deux conjuguées	*1 F = 91,36* *2 F = 182,72* *3 F = 273,5*
Acide α éléostéarique $C_{18}H_{30}O_2$ *Cis* Δ^{9-10} , *Cis* Δ^{11-12} , *trans* Δ^{13-14}	3 F conjuguées	*1 F = 91,36* *2 F = 182,72* *3 F = 273,5*
Acide β éléostéarique $C_{18}H_{30}O_2$ *trans* Δ^{9-10} , *Cis* Δ^{11-12} , *Cis* Δ^{13-14}	3 F conjuguées	*1 F = 91,36* *2 F = 182,72* *3 F = 273,5*

INDICES TROUVES : N BROMOSUCCINIMIDE					
30 mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
82	82	83	84	86	90
79	82	82	85	88	90
80	86	86	86		
76	79	82	85	88	90
63	66	69	69	69	75
60	63	66	69	69	75
100	114	124	125	126	153
95	105	120	130	145	185
50	57	85	95	101	107
79	95	104	127	133	171

INDICES TROUVES : N BROMOACETAMIDE					
30 mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
50	90				
88	90				
85	86				
83	86	90			
73	75				
69	75				
101	139	155	161	168	181
104	142	200	231	252	273
146	155	158	161	165	180
219	222	225	250	254	273

CONCLUSION :

Le tableau rend compte de nos résultats :

- les acides gras monoéthyléniques sont saturés par les deux réactifs N B S et N B A
- les diéthyléniques et triéthyléniques ne le sont qu'avec le N B A .

Dans tous les cas, la fonction acide est éloignée des doubles liaisons et n'apporte donc aucune perturbation .

II - GLYCERIDES NON SATURES

Nos recherches ont porté sur différentes huiles végétales européennes et africaines ainsi que sur deux huiles de poissons .

A/ HUILES VEGETALES

1°- Huiles européennes :

- olive
- amande
- maïs
- ricin
- tournesol
- colza
- lin

2°- Huiles africaines :

- arachide
- croton
- capara ou touloucouna
- karité
- palme
- palmiste

B/ HUILES DE FOIE DE POISSONS

- foie de morue
- foie de requin .

BROMOACETOXYLATION

de

QUELQUES HUILES VEGETALES EUROPEENNES

(18, 23)

Prises d'essai = 0,1 g d'huile →

Huiles	S o u r c e	Acides gras non saturés que renferment ces huiles végétales	Nombre de d ble liaiso de ces aci
AMANDE	Graines du fruit de l'amandier Amygdalus communis (Amygdalées)	Acide oléique 77 % Acide linoléique 17 %	1 F 2 F
COLZA	Graines de brassica campestris (Crucifères)	Acide érucique 50 % Acide oléique 30 % Acide linoléique 15 % Acide linolénique 1 %	1 F 1 F 2 F 3 F
LIN	Graines de lin Linum usitatissimum (Linacées)	Acide linolénique 47 % Acide linoléique 24 % Acide oléique 19 %	3 F 2 F 1 F
MAIS	Graines de maïs Zea mays (Graminées)	Acide oléique 46 % Acide linoléique 42 %	1 F 2 F
OLIVE	Péricarpe de la drupe d'olive Olea europoea (Oléacées)	Acide oléique 80 % Acide linoléique 8 %	1 F 2 F
RICIN	Amande de ricin Ricinus communis (Euphorbiacées)	Acide ricinoléique 92 % Acide linoléique 7 % Acide oléique (traces)	1 F 2 F 1 F
TOURNESOL	Graines de Helianthus annuus (Composées)	Acide linoléique 58 % Acide oléique 34 %	2 F 1 F

10 ml de chloroforme
25 ml de solution de réactif

Indices d'iode selon Hübl et Jovtscheff	Indices trouvés au N Bromosuccinimide		Indices trouvés au N Bromoacétamide	
	1 h	2 h	1 h	2 h
93 - 100	79	84	91	95
94 - 106	79	84	92	100
170 - 185	98	111	123	133
113 - 130	76	82	111	114
80 - 85	74	79	74	80
81 - 93	71	76	87	91
124 - 136	82	89	111	123

BROMOACETOXYLATION

de

QUELQUES HUILES VEGETALES AFRICAINES

(18, 23, 35, 36)

HUILES	S O U R C E	PROPRIETES PHYSIQUES
ARACHIDE	Graines de l'Arachide ou "pistache de terre" Arachis hypogaea (Légumineuses Papilionacées). Historique : originaire du Brésil et introduite en Afrique au début du XIXè siècle par les Portugais.	Huile fluide, jaune clair d'odeur et de saveur agréabl densité à 15°=0,916 à 0,918. Rancit assez difficilement. Se solidifie à - 7°C.
CAPARA (Touloucouna)	Graines de Capara procera (ou Capara guineensis) (famille des Méliacées). C'est une variété de : - Capara guyanensis (de la Guyane et d'Amérique Centrale). - Capara moluccensis (des Indes Orientales).	Liquide épais à température dinaire. Saveur amère due à Caparine et à la Touloucamin Solidification vers 4°C. Densité à 15°C = 0,912. Fusion = 23 à 50°C.
CROTON	Graines de Croton tiglium (Euphorbiacées). Originaire du Brésil ou d'Asie, où l'on trouve deux autres espèces : C. pavana et oblongifolius).	Huile visqueuse,d'odeur désagréable et de saveur forte. Solidification à - 16°C. Densité à 15°C= 0,938 à 0,94
KARITE	Graines de Karité (cé ou shé) Butyrospermum paradoxum (ou parkii). (famille des Sapotacées)	Consistance de beurre d'un blanc grisâtre à la T° ordinaire. Solidification vers 18°C. Fusion = 28 à 29°C. Densité à 15°C= 0,917 à 0,91
PALME	Partie externe,charnue (pulpe ou sarcocarpe fibreux et huileux) du fruit du palmier à huile africain : Elaeis guineensis (famille des Palmées).	Huile jaune rougeâtre lorsqu'elle est fraîche.Devient jaune pâle par rancissement l'air.Saveur aromatique. La couleur est due à sa forte t neur en β carotène.Solidific tion vers 20°C.Fusion=27-42° Densité à 15°C= 0,921 à 0,94
PALMISTE	Amande (ou noix de palme) du fruit du palmier à huile : Elaeis guineensis (famille des Palmées).	Couleur blanche ou blanc grisâtre. Rancit moins vite que l'huile de palme. Solidification vers 20°C. Fusion = 25 28°C. Densité à 15°C = 0,941 à 0,952.

COMPOSITION EN ACIDES GRAS		USAGES
Non saturés	Saturés	
cide oléique $C_{18}H_{34}O_2$ 56 % cide linoléique $C_{18}H_{32}O_2$ 26 % cide hypogéique $C_{16}H_{30}O_2$	Acide palmitique $C_{16}H_{32}O_2$ Acide arachidique $C_{20}H_{40}O_2$ Acide lignocérique $C_{24}H_{48}O_2$	Employée dans l'alimentation sous plusieurs formes : - huile de cuisine, - margarine.
cide oléique 49 %	Acide stéarique $C_{18}H_{36}O_2$ 50 % Acide palmitique $C_{16}H_{32}O_2$ 50 %	- Autrefois employée dans l'éclairage par certaines peuplades. - En médecine indigène . courbatures (frictions), . béchique antitussif dans les infusions.
cide oléique 56 % cide linoléique 29 % cide crotonique cide tiglique	Acide stéarique Acide palmitique Acide myristique $C_{14}H_{28}O_2$ Acide laurique $C_{12}H_{24}O_2$ Acide caprique $C_{10}H_{20}O_2$	Utilisation pratiquement limitée à l'usage pharmaceutique : c'est un purgatif.
cide oléique 49 % cide linoléique 4 %	Acide palmitique ..... 6 % Acide stéarique ..... 41 %	En médecine indigène on l'emploie dans le traitement des courbatures, foulures et entorses.
cide oléique 40 % cide linoléique 10 %	Acide stéarique ..... 4 % Acide palmitique ..... 43 % Acide myristique $C_{14}H_{28}O_2$ ..... 2 %	1/ Alimentation (sauces africaines). 2/ En médecine indigène : en friction dans le traitement des courbatures.
cide oléique 18 % cide linoléique (traces)	Acide laurique $C_{12}H_{24}O_2$ 47 % A.myristique $C_{14}H_{28}O_2$ 14 % A.palmitique $C_{16}H_{32}O_2$ 9 % A.caprique $C_{10}H_{20}O$ 7 % A.caprylique $C_8H_{16}O_2$ 3 % Acide stéarique ..... 1 %	Alimentation (sauces africaines)

B/ QUELQUES HUILES AFRICAINES *(18, 23)*

Prises d'essai = 0,100 g d'huile → {10 ml de chloroforme / 25 ml de solution de réactif

HUILES	Acides gras non saturés que renferment ces huiles végétales	Nombre de doubles liaisons de ces acides gras	Indices d'iode fournis par la littérature	Indices trouvés : Au NBS 1 h	Au NBS 2 h	///	Au NBA 1 h	Au NBA 2 h
ARACHIDE	Acide oléique 56 % Acide linoléique 26 % Acide hypogéique	1 F 2 F 1 F	*83 - 98*	71	74	///	82	84
CAPARA (Touloucouna)	Acide oléique 49 %	1 F	*65 - 72*	52	55	///	66	68
CROTON	Acide oléique 56 % Acide linoléique 29 % Acide crotonique Acide tiglique	1 F 2 F 1 F 1 F	*102 - 112*	76	82	///	104	111
KARITE	Acide oléique 49 % Acide linoléique 4 %	1 F 2 F	*56 - 69*	50	52	///	58	63
PALME	Acide oléique 40 % Acide linoléique 10 %	1 F 2 F	*51 - 95*	50	52	///	63	66
PALMISTE	Acide oléique 18 % Acide linoléique (traces)	1 F 2 F	*15 - 17*	15,8	15,8	///	15,8	15,8

ACIDES GRAS NON SATURES de l'huile de foie de Morue

A/ Acides gras monoéthyléniques :

1) Acide oléique $C_{18}H_{34}O$ (Acide cis octadécène 9 oïque)

$$CH_3-(CH_2)_7-\overset{10}{CH} = \overset{9}{CH}-(CH_2)_7-COOH$$

2) Acide zoomarinique $C_{16}H_{30}O_2$

$$CH_3-(CH_2)-CH = CH-(CH_2)-COOH$$

3) Acide gadoléique $C_{20}H_{38}O_2$ (Acide eicosène 11 oïque

$$CH_3-(CH_2)_7-\overset{12}{CH} = \overset{11}{CH}-(CH_2)_9-COOH$$

4) Acide érucique $C_{22}H_{42}O_2$ (Acide docosène 13 oïque)

$$CH_3-(CH_2)_7-\overset{14}{CH} = \overset{13}{CH}_2)_{11}-COOH$$

B/ Acides gras polyéthyléniques (polyinsaturés) :

1) Acide arachidonique (4 F) Acide $\Delta^{4-5,7-8,10-11,13-14}$ eicosatraène

tétraéthénoïque $C_{20}H_{32}O_2$

$$CH_3-(CH_2)_5-\overset{14}{CH} = \overset{13}{CH}-\overset{11}{CH_2}-\overset{10}{CH} = \overset{8}{CH}-\overset{7}{CH_2}-\overset{5}{CH} = \overset{4}{CH}-(CH_2)_2-COOH$$

2/ Acide clupanodonique (5 F) Acide $\Delta^{4-5,8-9,12-13,15-16,19-20}$ docosapentaène

Pentaéthénoïque $C_{22}H_{34}O_2$

$$CH_3-CH_2-\overset{20}{CH} = \overset{19}{CH}-(CH_2)_2-\overset{16}{CH} = \overset{15}{CH}-\overset{13}{CH_2}-\overset{12}{CH} = \overset{9}{CH}-(CH_2)_2-\overset{8}{CH} = \overset{5}{CH}-(CH_2)_2-\overset{4}{CH} = CH-(CH_2)_2-COOH$$

HUILES DE FOIE DE POISSONS *(23)*

Prises d'essai = 0,1 g d'huile → (10 ml de chloroforme
(25 ml de solution de réactif

HUILES et leur SOURCE	Acides gras non saturés que renferment ces huiles de poissons	Nombre de doubles liaisons de ces acides gras	Indice d'iode fournis par la littérature	Indices trouvés			
				Au NBS		Au NBA	
				1h	2h	1 h	2 h
Foies frais de Morue : Gadus Morrhua (famille des gadidées)	Acide zoomarinique	1 F	*156-175*	85,72	95	130,75	155,57
	Acide oléique	1 F					
	Acide gadoléique	1 F					
	Acide érucique	1 F					
	Acide thérapique	4 F					
	Acide arachidonique	4 F					
	Acide clupanodonique	5 F					
Foie de requins Espèces communes et pêchées au Sénégal							
- GINGLYMOSTOMA CIRRATUM (orectolobidae) = requin nourrice 3 m	Acides en $C_{18}=C_{18}H_{34}O_2$	1 F	*160-350*	57,15	88,9	133,35	146
- NEGAPRION BREVIROSTRIS (carcharhinidae) = Lemon Shark 3 m	Acides en $C_{20}=C_{20}H_{38}O_2$	1 F					
- CARCHARHINUS Sp (6 espèces) (carcharhinidae) 3 à 4 m	Acides en $C_{22}=C_{22}H_{42}O_2$	1 F					
- SPHRYNA Sp (4 espèces) (sphyrnidae) = requins marteaux	Acides en $C_{24}=C_{24}H_{46}O_2$	1 F					

CONCLUSION :

En présence d'acide acétique, le N B A est donc plus réactif que le N B S . Les indices auxquels il conduit sont très proches des indices d'iode mentionnés par la littérature alors que les indices fournis par le N B S sont toujours inférieurs .

TROISIEME PARTIE

BROMOMETHOXYLATION

Comme nous l'avons déjà indiqué dans la première partie (chapitre III page 69) le méthanol est un meilleur solvant du N B S et du N B A que l'acide acétique . Nous avons pu préparer une solution méthanolique de N B S 0,5 N et une solution méthanolique de N B A 0,7N. Ces concentrations nettement supérieures à celles que l'on peut réaliser dans l'acide acétique, laissent prévoir une bromométhoxylation plus facile que la bromoacétoxylation .

Nos expériences ont porté sur les dérivés non saturés envisagés dans la deuxième partie .

CHAPITRE I

MONOETHYLENIQUES ET DERIVES MONOETHYLENIQUES A FONCTIONS ELOIGNEES

1 - Amylène

2 - Cyclohexène

3 - α pinène

4 - Styrolène

5 - Indène

6 - Citronellol

7 - Citronellal

8 - Chlorure d'allyle .

AMYLENE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Amylène fraîchement distillé (Ebn =) = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS { 0,1 N = 25 ml / 0,2 N = 15 ml
  - . solution 0,1 N de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
362,8	NBS 0,1N (18g/l)	136,5	149,2	152,4	155,5	187,3	231,7
	NBS 0,2 N (36g/l)	174,6	187,3	200	231,7	288,9	*362*
	NBA 0,1 N (13,8g/l)	41,2	44,4	47,6	47,6	50,8	57,15

CYCLOHEXENE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Cyclohexène fraîchement distillé (Ebn = 82°) = 0,1 g
- Réactifs : . solution 0,1 N de NBS = 25 ml
  . solutions de NBA (0,1N= 25 ml / 0,2N= 15 ml)

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
309,5	NBS 0,1 N (18 g/l)	288,9	295,2	297,7	301,8	309,5	
	NBA 0,1 N (13,8 g/l)	107	111	117	149	161,9	174
	NBA 0,2 N (27,6 g/l)	146	152,4	158,7	161,9	174,6	184

α PINENE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- α -pinène fraîchement distillé (Ebn = 155°C) = 0,1 g
- Réactifs : . solution de NBS = 20 ml
  . solution de NBA = 20 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30mn	*1 h*				
187,5	NBS 0,1 N (18 g/l)	361,9	365				
	NBA 0,1 N (13,8 g/l)	215,9	219				

STYROLENE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Styrolène fraîchement distillé (Ebn : 144°C) = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS (0,1 N = 25 ml / 0,15 N = 20 ml / 0,2 N = 15 ml)
  - . solutions de NBA (0,1 N = 25 ml / 0,2 N = 15 ml)

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24*
244,8	NBS 0,1 N (18 g/1)	212,7	228,6	243,6			
	NBS 0,15N (27 g/1)	238	*244*				
	NBS 0,2 N (36 g/1)	*244*					
	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	111	114,3	117,4	127	136,5	146
	NBA 0,2 N (27,6 g/1)	127	133,3	136,5	139,7	146	152,

INDENE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Indène fraîchement distillé (Ebn : 180°C) = 0,1 g
- Réactifs : . solution 0,1 N de NBS = 25 ml
  . solutions de NBA (0,1 N = 25 ml
  (0,2 N = 15 ml

Indice théorique (calculé)	Titre des solutions de réactifs	Indices trouvés					
		30mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
	NBS 0,1 N (18 g/1)	206,3	212,7	218,9			
18,9	NBA 0,1 N (13,8g/1)	184	187,3	190,9	215,9	218,9	
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	187,3	190,5	196,8	218,9		

CITRONELLOL

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- citronellol fraîchement distillé (Ebn : 108°C) = 0,1 g
- réactifs : . solution 0,1 N de NBS = 25 ml
  . solutions de NBA (0,1 N = 25 ml / 0,2 N = 15 ml)

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24h*
162,5	NBS 0,1 N (18 g/1)	*162,5*					
	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	28,5	60	63	66	73	79
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	85	89	95	104	111	117

CITRONELLAL

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- citronellal fraîchement distillé (Ebn = 205°C) = 0,1 g
- réactifs : . solution o,1 N de NBS = 25 ml
  . solutions de NBA (0,1 N = 25 ml
  (0,2 N = 15 ml

Indice théorique (calculé)	*titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
164,9	NBS 0,1 N (18, g/1)	164,9					
	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	47	47	47	53	63	69
	NBA 0,2 N (27,6 g/1)	73	76	79	82	85	98

CHLORURE D'ALLYLE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Chlorure d'allyle fraîchement distillé (Ebn = 43°C) = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS (0,1 N = 25 ml / 0,2 N = 15 ml)
  - . solution 0,1 N de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24*
334,2	NBS 0,2 N (18 g/1)	219	234,9	241,3	247,6	254	28
	NBS 0,2 N (36 g/1)	288,9	295,2	301,6	307,9	311	33
	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	0	0	0	28	53	6

CONCLUSION :

Le N B S réagit d'une façon générale rapidement et totalement sur les monoéthyléniques et sur les dérivés monoéthyléniques à fonctions éloignées .

La réaction n'est jamais totale avec le N B A, même au bout de 24 h (à l'exception de l'indène) .

Quant au pinène, sa bromométhoxylation est analogue à sa bromoacétoxylation . La réaction va au-delà de l'addition .

CHAPITRE II

DIENES ET POLYENES NON CONJUGUES ET CONJUGUES

A_/ DIENES ET POLYENES NON CONJUGUES ET CONJUGUES

1 - Hexadiène - 1, 5 (Diallyle)

2 - Limonène

3 - Squalène

B_/ DIENES ET POLYENES CONJUGUES

1 - Isoprène

2 - Hexadiène - 2, 4

3 - Cyclopentadiène

4 - Cyclohexadiène - 1, 3

5 - α - phellandrène

6 - Cycloheptatriène

7 - Acide abiétique

8 - β carotène

9 - Vitamine A .

HEXADIENE - 1,5
(Diallyle)

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Hexadiène-1,5 fraîchement distillé (Ebn = 59°C) = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS { 0,1 N = 35 ml ; 0,2 N = 25 ml ; 0,4 N = 15 ml
  - . solution 0,1 N de NBA = 35 ml

Indices éoriques alculés)	Titre des solutions de réactifs	Indices trouvés					
		30 mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
= 309,75	NBS 0,1 N (18 g/1)	574,6	581	584,25	590,5	596,9	600
= 619,5	NBS 0,2 N (36 g/1)	584,2	590,5	596,9	600	603,2	619
	NBS 0,4 N (72 g/1)	593,7	600	606,4	609,6	619,5	
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	15,8	22,2	25,4	31,75	57,15	82,5

L I M O N E N E

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Limonène fraîchement distillé (Ebn = 175°C) = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS (0,05 N = 40 ml ; 0,1 N = 20 ml ; 0,2 N = 10 ml)
  - . solution 0,1 N de NBA = 20 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 186,75 2F = 373,5	NBS 0,05 N (9 g/1)	333,3	339,7	355,6	360	*373*	
	NBS 0,1 N (18g/1)	342,9	349,2	361,9	*373,5*		
	NBS 0,2 N (36g/1)	361,9	368,3	*373,5*			
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	139,7	146	149,2	152,4	155,5	158,

SQUALENE

Bromomethoxylation au NBS et NBA

- Squalène = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solution de NBS = 25 ml
  - . solution de NBA = 25 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24h*
1F= 61,95 2F=123,9 3F=185,85 4F=247,8 5F=309,75 6F=317	NBS 0,1 N (18g/1)	371,4	381	412,7	442	480	500
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	215,9	219	222,2	225,5	228,6	241,3

ISOPRENE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Isoprène fraîchement distillé (Ebn : 34°C) = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS (0,05 N = 40 ml / 0,1 N = 30 ml / 0,15 N = 25 ml)
  - . solutions de NBA (0,05 N = 40 ml / 0,1 N = 30 ml / 0,2 N = 20 ml)

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 373,5	NBS 0,05 N (9 g/1)	352,4	373,5				
	NBS 0,1 N (18g/1)	673	711,2	714,3	739,7	747	
2F = 747	NBS 0,15N (27g/1)	739,7	747				
	NBA 0,05 N(6,9g/1)	80	110	125	140	155	170
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	120	190,5	209	225	238	333
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	190,5	206,3	222	234,9	250,8	355,

HEXADIENE - 2,4

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Hexadiène-2,4 fraîchement distillé (Ebn = 80°C) = 0,1 g
- Réactifs =
  - . solution de NBS = 35 ml
  - . solution de NBA = 35 ml

Indices théoriques (calculés)	Titre des solutions de réactifs	Indices trouvés					
		30mn	1 h	2 h	4 h	6h	24h
= 309,75	NBS 0,1N(18g/1)	609,6	612,7	615,9	619,5		
= 619,5	NBA 0,1 N(13,8g/1)	212,7	254	304	314	330	350

CYCLOPENTADIENE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Cyclopentadiène fraîchement distillé à partir de son dimère, le dicyclopentadiène.
  Ebn = 41°
  Prise d'essai 0,1 g

. solutions de NBS (0,05 N = 45 ml
(0,1 N = 35 ml
(0,2 N = 25 ml

. solutions de NBA (0,05 N = 45 ml
(0,1 N = 35 ml
(0,2 N = 25 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24*
1F=384,5 2F=769,6	NBS 0,05 N (9 g/1)	381	403,2	406,4	410	415	420
	NBS 0,1 N (18 g/1)	644,5	657,2	663,5	669,9	679,4	695
	NBS 0,2 N (36 g/1)	695,8	698,5	714,3	720	730	769
	NBA 0,05 N(6,9 g/1)	230	245	250	265	272	295
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	254	295	317	330	336	352
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	269	304	311	314	336	349

CYCLOHEXADIENE - 1,3

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Cyclohexadiène fraîchement distillé (Ebn : 79°C) = 0,1 g
- Réactifs :

. solutions de NBS (0,1 N = 35 ml
(0,2 N = 25 ml

. solutions de NBA (0,1 N = 35 ml
(0,2 N = 25 ml

Indices théoriques calculés)	Titre des solutions de réactifs	Indices trouvés					
		30 mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24h
F = 317,5	NBS 0,1 N (18 g/l)	596,9	600	606,4	612,7	615,9	625
	NBS 0,2 N (36 g/l)	600	603,2	612,7	615,9	618	635
F = 635	NBA 0,1 N (13,8g/l)	174,6	212,7	250,8	273	279	317
	NBA 0,2 N (27,6g/l)	184	190,5	200	234	254	327

α-PHELLANDRENE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

-αphéllandrène fraîchement distillé (Ebn = 173°C) = 0,1 g
-réactifs :

. solutions de NBS (0,05 N = 40 ml
(0,1 N = 30 ml
(0,2 N = 20 ml
(0,4 N = 10 ml

. solution 0,1 N de NBA = 30 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
	NBS 0,05 N (9 g/l)	200	209,5	219	224	226	245
1F = 186,7	NBS 0,1 N (18 g/l)	206,3	215,9	225	228	234	300
2F = 373,5	NBS 0,2 N (36 g/l)	215,9	219	231,7	266,7	320,6	373,5
	NBS 0,4 N (72 g/l)	247,6	254	282,5	373,5		
	NBA 0,1 N (13,8g/l)	168	184	196	222	234	269

CYCLOHEPTATRIENE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Cycloheptatrième fraîchement distillé (Ebn : 116°C) = 0,1 g
- Réactifs :

. solutions de NBS (0,1 N = 40 ml
(0,2 N = 30 ml
(0,4 N = 20 ml

. solutions de NBA (0,1 N = 40 ml
(0,2 N = 30 ml
(0,4 N = 20 ml

Indices théoriques (calculés)	Titre des solutions de réactifs	Indices trouvés					
		30 mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
= 276	NBS 0,1 N (18 g/l)	631,8	657,2	660,4	666,7	669	673
=552,17	NBS 0,2 N (36 g/l)	720,7	727	752,4	758,8	762	815,9
=828,2	NBS 0,4 N (72 g/l)	755,6	775,3	790	800	815,9	828
	NBA 0,1 N (13,8 g/l)	228,6	273	288,9	304,8	317,5	361,9
	NBA 0,2 N (27,6 g/l)	203,2	228,6	244,4	250,8	292	304,8
	NBA 0,4 N (55,2 g/l)	215,9	228,6	244,4	254	283	305

ACIDE ABIETIQUE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Acide abiétique = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solution de NBS = 25 ml
  - . solution de NBA = 25 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F = 84,1	NBS 0,1 N (18 g/1)	200	247,6	282,5	295,2	304,8	390,5
2F = 168,2	NBA 0,1 N (13,8g/1)	0	0	0	9,5	12,7	25,4

β CAROTENE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- βcarotène = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS (0,1 N = 30 ml / 0,2 N = 20 ml)
  - . solution 0,1 N de NBA = 30 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
= 47,5 = 94,7 =142,16 =189,5	NBS 0,1 N (18g/1)	288,9	311	339,7	361,9	393,7	
=236,9 =284,3 =331,7	NBS 0,2 N (36g/1)	393,7	425,4	463,5	482	521	
=379,1 =426,4 =473,8 =521,2	NBA 0,1 N (13,8g/1)	95	115	120	135	140	150

VITAMINE A

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Vitamine A = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS (0,1 N = 30 ml / 0,2 N = 20 ml)
  - . solutions de NBA (0,1 N = 30 ml / 0,2 N = 20 ml)

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24*
1F = 88,8	NBS 0,1 N (18 g/1)	254	266,7	282,5	318,5	342,9	381
2F = 177,6	NBS 0,2 N (36 g/1)	285	300	325	395	420	444
3F = 266,4							
4F = 355,2	NBA 0,1 N (13,8g/1)	82,5	88,9	95,2	101,6	107,9	127
5F = 444	NBA 0,2 N (27,6g/1)	95,2	104,7	114,3	127	137	152

CONCLUSION :

Les Dièn es et Polyènes non conjugués et conjugués réagissent facilement avec le N B S et mal avec le N B A .

Pour les Dièn es et Polyènes conjugués, le N B S permet la saturation de toutes les doubles liaisons (y compris celles du β carotène) la réaction est beaucoup plus limitée avec le N B A .

La bromométhoxylation de l'acide abiétique et du squalène appelle les mêmes commentaires que leur bromoacétoxylation .

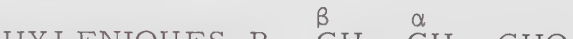
CHAPITRE III

DERIVES FONCTIONNELS α-ETHYLENIQUES

I - ALCOOLS α - ETHYLENIQUES

1 - Alcool allylique
2 - Alcool cinnamique
3 - Linalol
4 - Géraniol
5 - Nérolidol

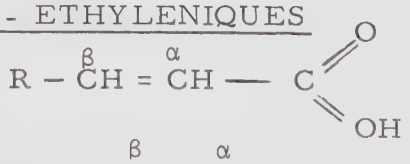
II - ALDEHYDES α-ETHYLENIQUES



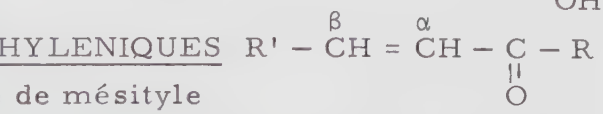
1 - Citral
2 - Aldéhyde cinnamique

III - ACIDES CARBOXYLIQUES α - ETHYLENIQUES

1 - Acide maléique
2 - Acide cinnamique



IV - CETONES α-ETHYLENIQUES



Oxyde de mésityle

V - CAS PARTICULIERS - ACIDES CARBOXYLIQUES ETHYLEMIQUES A DOUBLES LIAISONS CONJUGUEES.

1 - Acide sorbique
2 - Acide muconique .

ALCOOL ALLYLIQUE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Alcool allylique = 0,1 g
- Réactifs :
  - solutions de NBS (0,1 N = 25 ml / 0,2 N = 15 ml)
  - solutions de NBA (0,1 N = 25 ml / 0,2 N = 15 ml)

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
437,9	NBS 0,1 N (18g/1)	387,3	393,7	396,8	400	406	409
	NBS 0,2 N (36g/1)	406,4	409,5	412,7	415,9	419	*438*
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	76,2	92	139,7	171,4	222	228
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	165	189,7	212,7	219	225,4	231,7

ALCOOL CINNAMIQUE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Alcool cinnamique = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solution de NBS = 25 ml
  - . solution de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
189,5	NBS 0,1 N (18g/l)	180,9	184	187,3	189,5		
	NBA 0,1 N (13,8g/l)	63,5	66,6	101,6	114,3	117,4	120

L I N A L O L

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Linalol fraîchement distillé (Ebn = 196°C) = 0,1 g
- Réactifs :

. solutions de NBS (0,05 N = 35 ml
(0,1 N = 25 ml
(0,2 N = 15 ml

. solutions de NBA (0,05 N = 35 ml
(0,1 N = 25 ml
(0,2 N = 15 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24h*
	NBS 0,05 N (9 g/1)	177,8	184	190,5	196	206	210
	NBS 0,1 N (18g/1)	206,3	209,5	212,7	215,9	219	230
1F = 164,9	NBS 0,1 N (36g/1)	301,6	304,8	307,9	316,3	320	329
2F = 329,8	NBA 0,05 N (6,9g/1)	43	47	55	58	62	82
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	73	76	82,5	85,9	88,9	101,6
	NBA 0,2 N(27,6g/1)	111	114,3	120,6	133,3	139,7	158,7

GERANIOL

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Géraniol fraîchement distillé (Ebn = 230°C) = 0,1g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS (0,1 N = 25 ml / 0,2 N = 15 ml)
  - . solutions de NBA (0,1 N = 25 ml / 0,2 N = 15 ml)

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24h*
1F = 164,9	NBS 0,1 N (18 g/1)	292	298,4	304,3	307,9	311	317,
	NBS 0,2 N (36g/1)	298,4	317,5	325	329		
2F = 329	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	139,7	142,8	146	149,2	158,7	165
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	140	152,4	158,7	165	171,4	184

NEROLIDOL

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Nérolidol fraîchement distillé (Ebn = 276°c) = 0,1 g
- Réactifs : . solution 0,1 N de NBS = 25 ml
  . solutions de NBA (0,1 N = 25 ml / 0,2 N = 15 ml)

Indices théoriques (calculés)	*titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F=114,4	NBS 0,1 N (18g/1)	300	327	343			
2F=228,8	NBA 0,1 N (13,8g/1)	152,4	158,7	165	171,4	174,6	190,5
3F=343,2	NBA 0,2 N (27,6g/1)	149,2	152,4	155,5	158,7	171,4	177,8

C I T R A L

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Citral fraîchement distillé (Ebn = 228°C) = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS (0,05 N = 35 ml / (0,1 N = 25 ml
  - . solutions de NBA (0,1 N = 25 ml / (0,2 N = 15 ml

Indices théoriques (calculés)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
1F= 167	NBS 0,05N (9g/1)	273	279,4	282,5	285,7	292	311
2F= 334,2	NBS 0,1 N (18g/1)	279,4	285,7	288,9	292	311	317,5
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	107,9	111	114	127	139,7	160
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	165	177,8	180,9	190,5	213,6	255

ALDEHYDE CINNAMIQUE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Aldéhyde cinnamique fraîchement distillé (Ebn = 252°C) = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solution 0,1 N de NBS = 25 ml
  - . solution de NBA (0,1 N = 25 ml / 0,2 N = 15 ml)

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
192,42	NBS 0,1 N (18 g/1)	184	187,3	192,4			
	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	60,3	66,6	79,3	92	101,6	107,9
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	57	76,2	101,6	127	152	192,4

ACIDE MALEIQUE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Acide maléique = 0,1 g
- Réactifs :

  . solutions de NBS (0,1 N = 25 ml / 0,2 N = 15 ml)

  . solution 0,1 N de NBA = 25 ml.

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24 h*
218,9	NBS 0,1 N (18 g/1)	9,5	15,8	25,4	76,2	114,3	133,3
	NBS 0,2 N (36 g/1)	19	25,4	50,8	133,3	177,8	218,9
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	0	0	0	0	0	0

ACIDE CINNAMIQUE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Acide cinnamique = 0,1 g
- Réactifs :
  - .solution de NBS = 25 ml
  - .solution de NBA = 25 ml

Indice théorique (calculé)	*Titre des solutions de réactifs*	*Indices trouvés*					
		30 mn	*1 h*	*2 h*	*4 h*	*6 h*	*24h*
171,6	NBS 0,1 N (18 g/1)	152,4	158,7	161,9	171,4		
	NBA 0,1 N (13,8g/1)	0	0	0	0	0	0

OXYDE DE MESITYLE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

Oxyde de mésityle fraîchement distillé (Ebn = 129° C) = 0,1 g
Réactifs :

. solution de NBS = 20 ml
. solution de NBA = 20 ml

Indice théorique (calculé)	Titre des solutions de réactifs	Indices trouvés					
		30 mn	1 h	2 h	4 h	6h	24h
259	NBS 0,1 N (18 g/l)	225,4	259				
	NBA 0,1 N (13,8g/l)	184	212,7	234,9	259		

CONCLUSION :

Avec le N B S, la Bromométhoxylation est totale, avec tous les dérivés α- fonctionnels étudiés, y compris l'acide maléique .

La réaction est beaucoup plus difficile avec le N B A , sauf pour l'aldéhyde cinnamique, dont l'indice trouvé est en accord avec l'indice théorique (calculé) .

Elle est impossible avec l'acide maléique et l'alcool cinnamique .

CAS PARTICULIERS :

1°- Les deux doubles liaisons de l'acide sorbique sont saturées par bromométhoxylation avec le N B S , tandis que l'indice ne correspond même pas à la saturation d'une seule double liaison avec le N B A .

2°- Pour l'acide muconique, l'addition porte sur un peu plus d'une double liaison avec le N B S , elle est nulle avec le N B A .

ACIDE SORBIQUE

Bromométhoxylation au NBS et NBA

- Acide sorbique = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solutions de NBS (0,1 N = 30 ml / 0,2 N = 20 ml / 0,4 N = 10 ml)
  - . solutions de NBA (0,1 N = 30 ml / 0,2 N = 20 ml)

Indices théoriques (calculés)	Titre des solutions de réactifs	Indices trouvés					
		30 mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
= 226,7	NBS 0,1 N (18 g/1)	242,8	257	258,7	261,9	263,5	280,9
	NBS 0,2 N (36 g/1)	263,5	273	279,4	280,9	311	453
= 453,4	NBS 0,4 N (72 g/1)	269,8	288,9	311	330,2	453	
	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	0	12	82	122	130	150
	NBA 0,2 N (27,6g/1)	12	53	89	114	127	139

ACIDE MUCONIQUE

Bromométhoxylation au BNA et NBS

- Acide muconique = 0,1 g
- Réactifs :
  - . solution de NBS 25 ml
  - . solution de NBA 25 ml

Indice théorique (calculé)	Titre des solutions de réactifs	Indices trouvés					
		30 mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24
1F= 178,8	NBS 0,1 N (18 g/1)	66,6	88,9	139,7	196,8		
2F= 357,6	NBA 0,1 N (13,8 g/1)	0	0	0	0	0	0

CHAPITRE IV

ACIDES NON SATURES ET LEURS GLYCERIDES

I - ACIDES GRAS NON SATURES

A/ MONOETHYLENIQUES EN C_{18} ET C_{22}

1°- En C_{18}

1 - Acide oléique (cis)
2 - Acide élaïdique (trans)
3 - Acide ricinoléique (cishydroxyoléïque)
4 - Acide pétrosélinique (cis)

2°- En C_{22}

1 - Acide érucique (cis)
2 - Acide brassidique (trans)

B/ DIETHYLENIQUES EN C_{18}

7 - Acide linoléïque (cis-cis)

C/ TRIETHYLENIQUES EN C_{18}

8 - Acide linolénique (cis-cis-cis) 2 F conjuguées sur 3
9 - Acide α éléostéarique (cis-cis-trans)
10 - Acide β éléostéarique (trans-cis-cis) 3F conjuguées

ACIDES GRAS NON SATURES	Nombre de doubles liaisons	Indices théoriques (calculés)
Acide oléique $C_{18}H_{34}O_2$ *Cis* Δ^{9-10}	1 F	*90,07*
Acide élaïdique $C_{18}H_{34}O_2$ *trans* Δ^{9-10}	1 F	*90,07*
Acide ricinoléique $C_{18}H_{34}O_2$ *hydroxy*$_{12}$ *Cis* Δ^{9-10}	1 F	*85*
Acide pétrosélinique $C_{18}H_{34}O_2$ *Cis* Δ^{6-7}	1 F	*90*
Acide érucique $C_{22}H_{42}O_2$ *Cis* Δ^{12-13}	1 F	*75*
Acide brassidique $C_{22}H_{42}O_2$ *trans* Δ^{12-13}	1 F	*75*
Acide linoléique $C_{18}H_{32}O_2$ *Cis* Δ^{9-10} , *Cis* Δ^{12-13}	2 F	*1 F = 90,7* *2 F = 181,4*
Acide linolénique $C_{18}H_{30}O_2$ *Cis* Δ^{9-10} , *Cis* Δ^{11-12} , *Cis* Δ^{15-16}	3 F dont deux conjuguées	*1 F = 91,3* *2 F = 182,7* *3 F = 273,5*
Acide α éléostéarique $C_{18}H_{30}O_2$ *Cis* Δ^{9-10} , *Cis* Δ^{11-12} , *Cis* Δ^{13-14}	3 F conjuguées	*1 F = 91,3* *2 F = 182,7* *3 F = 273,5*
Acide β éléostéarique $C_{18}H_{30}O_2$ *trans* Δ^{9-10} , *Cis* Δ^{11-12} , *Cis* Δ^{13-14}	3 F conjuguées	*1 F = 91,3* *2 F = 182,7* *3 F = 273,5*

INDICES TROUVES : N BROMOSUCCINIMIDE					
0 mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
69	76	82	90		
82	85	90			
76	79	85			
76	82	89			
66	73	75			
66	73	75			
158	161	168	174	181	
241	244	250	257	263	273
228	238	241	250	263	273
231	241	241	247	250	270

INDICES TROUVES : N BROMOACETAMIDE					
30 mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
25	28	34	38	42	46
19	22	25	34	38	44
0	3	6	9	12	19
9	12	15	19	22	31
31	38	44	50	56	60
28	31	34	44	50	58
57	60	63	66	69	79
95	107	111	114	120	133
203	209	214	215	222	260
203	215	219	222	231	266

CONCLUSION :

Le N B S sature tous les acides gras mono-éthyléniques étudiés au bout de 4 h (sauf l'acide oléique qui ne réagit qu'au bout de 24 h) .

Il faut 6 heures pour l'acide linoléique , quant aux acides triéthyléniques, leur saturation n'est réalisée qu'au bout de 24 h .

Le N B A ne permet en aucun cas une fixation totale sur la ou les doubles liaisons .

II - GLYCERIDES NON SATURES

A_/ HUILES VEGETALES

1°- Huiles européennes

- olive
- amande
- maïs
- ricin
- tournesol
- colza
- lin

2°- Huiles africaines

- arachide
- croton
- capara ou touloucouna
- karité
- palme
- palmiste

B_/ HUILES DE FOIE DE POISSONS

- foie de morue
- foie de requin .

Prises d'essai = 0,1 g d'huile →

Huiles	S o u r c e	Acides gras non saturés que renferment ces huiles végétales	Nombre de bles liais de ces aci
AMANDE	Graines du fruit de l'amandier Amygdalus communis (Amygdalées)	Acide oléique 77 % Acide linoléique 17 %	1 F 2 F
COLZA	Graines de brassica campestris (Crucifères)	Acide érucique 50 % Acide oléique 30 % Acide linoléique 15 % Acide linolénique 1 %	1 F 1 F 2 F 3 F
LIN	Graines de lin Linum usitatissimum (Linacées)	Acide linolénique 47 % Acide linoléique 24 % Acide oléique 19 %	3 F 2 F 1 F
MAIS	Graines de maïs Zea mays (Graminées)	Acide oléique 46 % Acide linoléique 42 %	1 F 2 F
OLIVE	Péricarpe de la drupe d'olive Olea europoea (Oléacées)	Acide oléique 80 % Acide linoléique 8 %	1 F 2 F
RICIN	Amande de ricin Ricinus communis (Euphorbiacées)	Acide ricinoléique 92 % Acide linoléique 7 % Acide oléique (traces)	1 F 2 F 1 F
TOURNESOL	Graines de Helianthus annuus (Composées)	Acide linoléique 58 % Acide oléique 34 %	2 F 1 F

10 ml de chloroforme
25 ml de solution de réactif

ndices d'iode elon Hübl et Jovtscheff	Indices trouvés au N Bromosuccinimide		///	Indices trouvés au N Bromoacétamide	
93 - 100	76	84	///	44	50
94 - 106	84	90	///	47	66
170 - 185	177	184	///	82	89
113 - 130	100	111	///	57	60
80 - 85	68	84	///	50	55
81 - 93	74	82	///	44	79
124 - 136	127	133	///	76	82

B/ QUELQUES HUILES AFRICAINES *(18, 23)*

Prises d'essai = 0,1 g d'huile → {10 ml de chloroforme / 25 ml de solution de réactif

HUILES	Acides gras non saturés que renferment ces huiles végétales	Nombre de doubles liaisons de ces acides	Indices d'iode fournis par la littérature	Indices trouvés : Au NBS 1 h	Au NBS 2 h	Au NBA 1 h	Au NBA 2 h
ARACHIDE	Acide oléique 56 % Acide linoléique 26 % Acide hypogéique	1 F 2 F 1 F	*83 - 98*	84	89	37	39
CAPARA (Touloucouna)	Acide oléique 49 %	1 F	*65 - 72*	71	72	37	39
CROTON	Acide oléique 56 % Acide linoléique 29 % Acide crotonique Acide tiglique	1 F 2 F 1 F 1 F	*102 - 112*	101	107	57	63
KARITE	Acide oléique 49 % Acide linoléique 4 %	1 F 2 F	*56 - 69*	58	66	37	42
PALME	Acide oléique 40 % Acide linoléique 10 %	1 F 2 F	*51 - 95*	58	63	37	39
PALMISTE	Acide oléique 18 % Acide linoléique (traces)	1 F 2 F	*15 - 17*	15,8	15,8	15,8	15,8

Prise d'essai = 0,1 g d'huile → (10 ml de chloroforme
(25 ml de solution de réactif

HUILES et leur SOURCE	Acides gras non saturés que renferment ces huiles de poissons	Nombre de doubles liaisons de ces acides gras	Indices d'iode fournis par la littérature	Indices trouvés			
				Au NBS		Au NBA	
				1h	2h	1 h	2 h
Foie frais de Morue Gadus Morrhua (famille des gadidées)	Acide zoomarinique Acide oléique Acide gadoléique Acide érucique Acide thérapique Acide arachidonique Acide clupanodonique	1 F 1 F 1 F 1 F 4 F 4 F 5 F	*156-175*	152,4	158,7	50,8	53,9
Foie de requin Espèces communes et pêchées au Sénégal							
- GINGLYMOSTOMA CIRRATUM (orectolobidae)= requin nourrice 3 m	Acides en $C_{18}=C_{18}H_{34}O_2$	1 F					
- NEGAPRION BREVIROSTRIS (carcharhinidae)=Lemon Shark 3 m	Acides en $C_{20}=C_{20}H_{38}O_2$	1 F					
- CARCHARHINUS Sp (6 espèces) (Carcharhinidae) 3 à 4 m	Acides en $C_{22}=C_{22}H_{42}O_2$	1 F	*160-350*	127	171	34,9	57,9
- SPHRYNA Sp (4 espèces) (Sphyrnidae) = requins marteaux 5 m	Acides en $C_{24}=C_{24}H_{46}O_2$	1 F					

CONCLUSION :

La réactivité du N B A en milieu méthanolique est inférieure à celle du N B S pour lequel seulement les indices d'iode sont en accord avec les données classiques .

QUATRIEME PARTIE

ETUDE COMPARATIVE DU NBS ET DU NBA

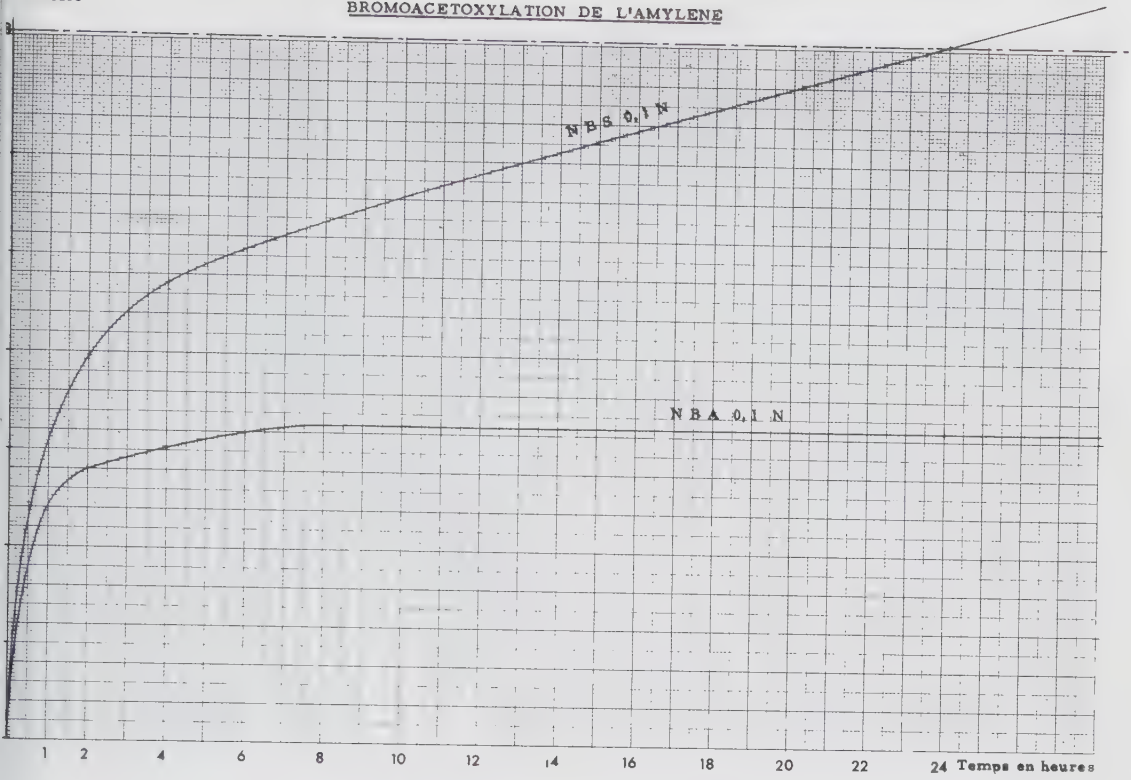
CHAPITRE I

N B S et N B A ,
REACTIFS BROMOACETOXYLANTS

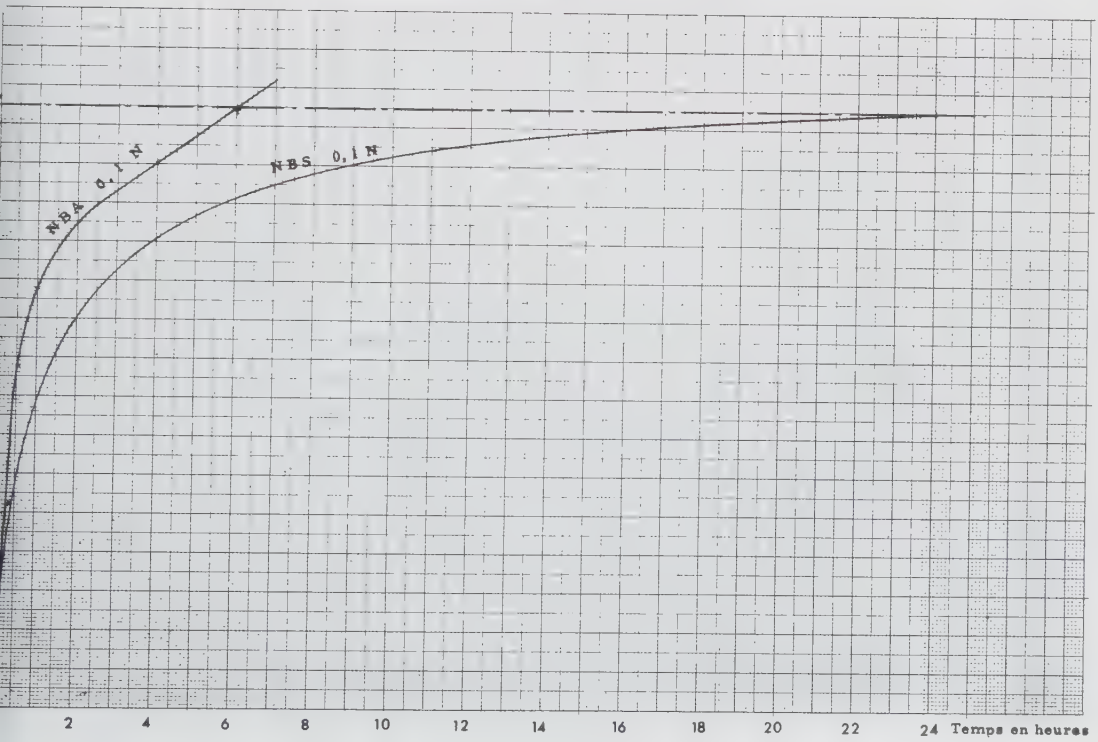
Courbes des vitesses de réaction

MONOETHYLENIQUES

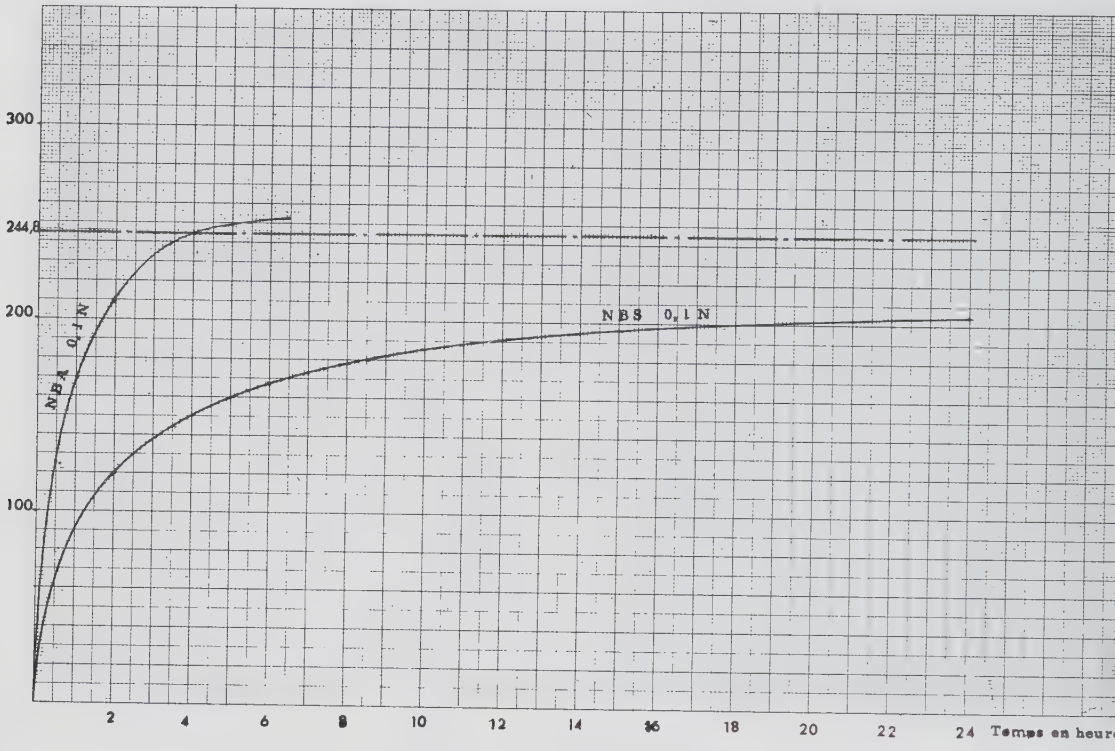
BROMOACETOXYLATION DE L'AMYLENE



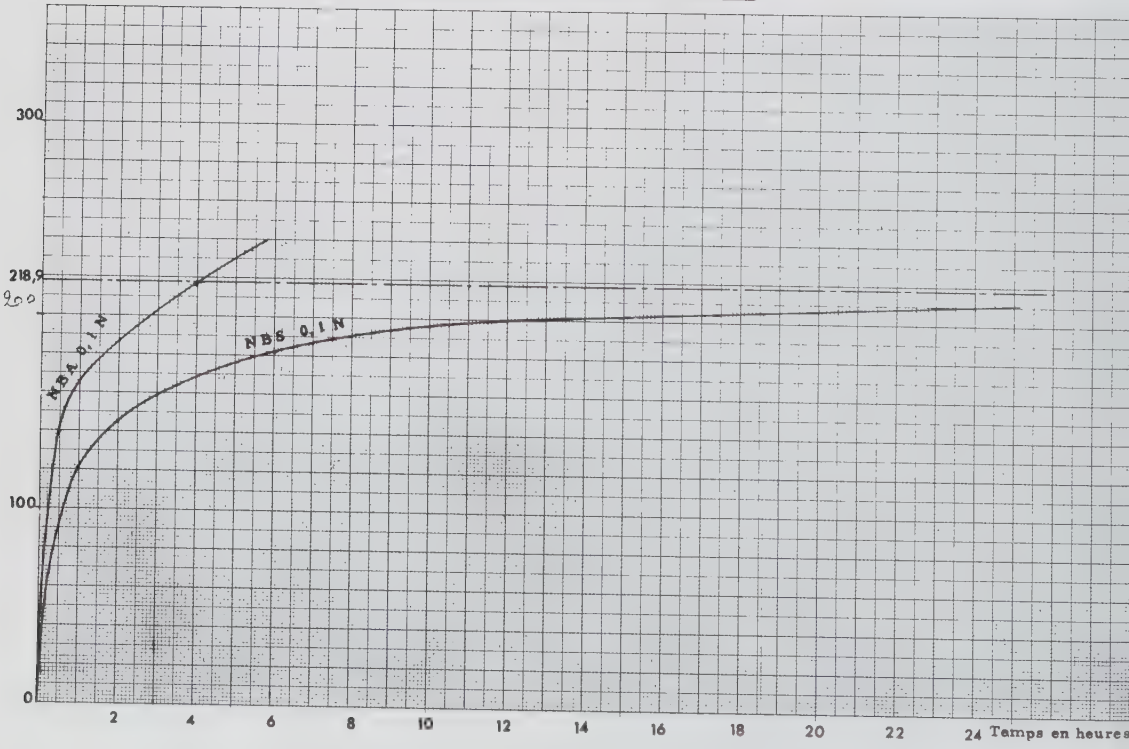
BROMOACETOXYLATION DU CYCLOHEXENE

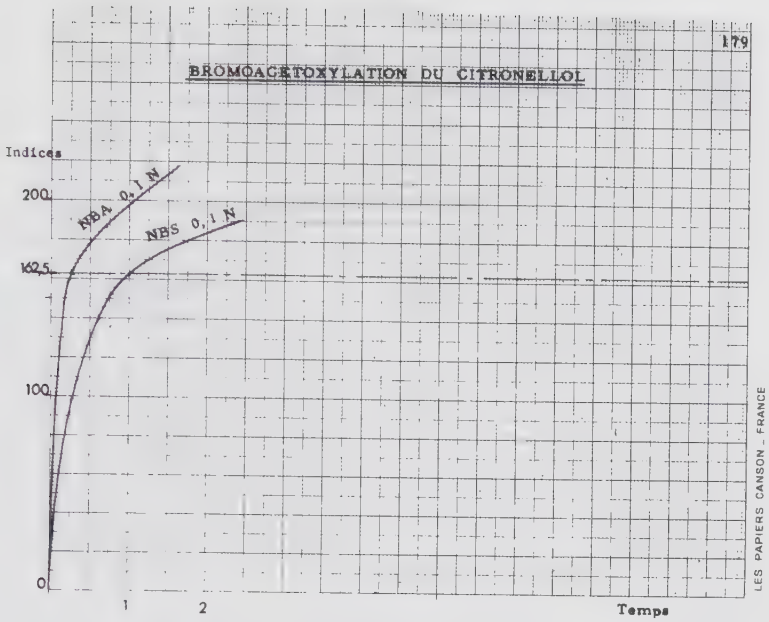


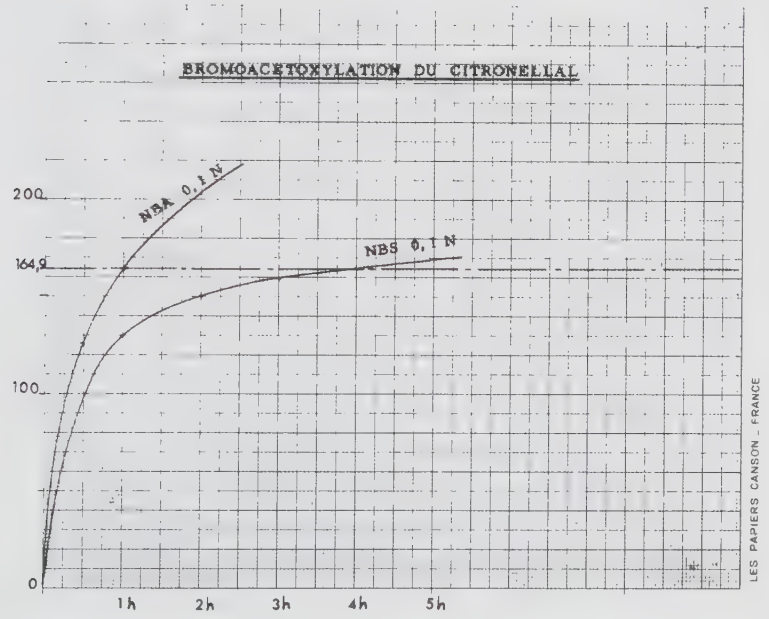
BROMOACETOXYLATION DU STYROLENE



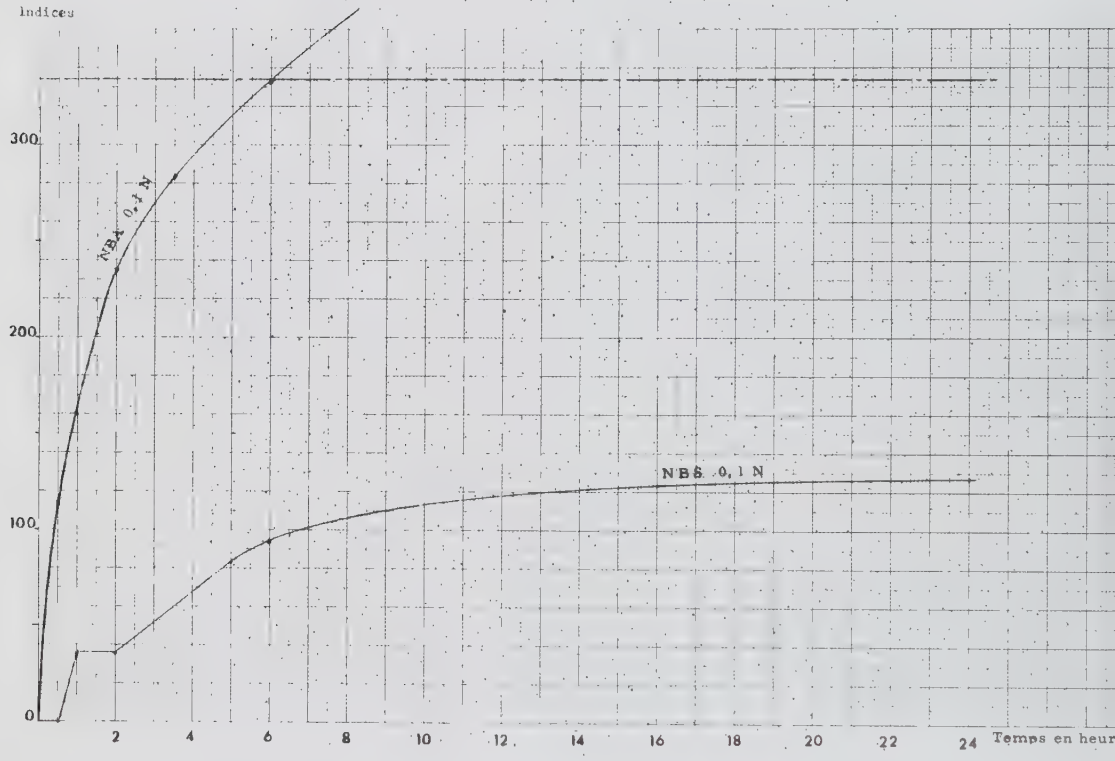
BROMOACETOXYLATION DE L'INDENE




BROMOACETOXYLATION DU CITRONELLOL
Indices
200
162,5
100
0
NBA 0,1 N
NBS 0,1 N
1
2
Temps
LES PAPIERS CANSON - FRANCE

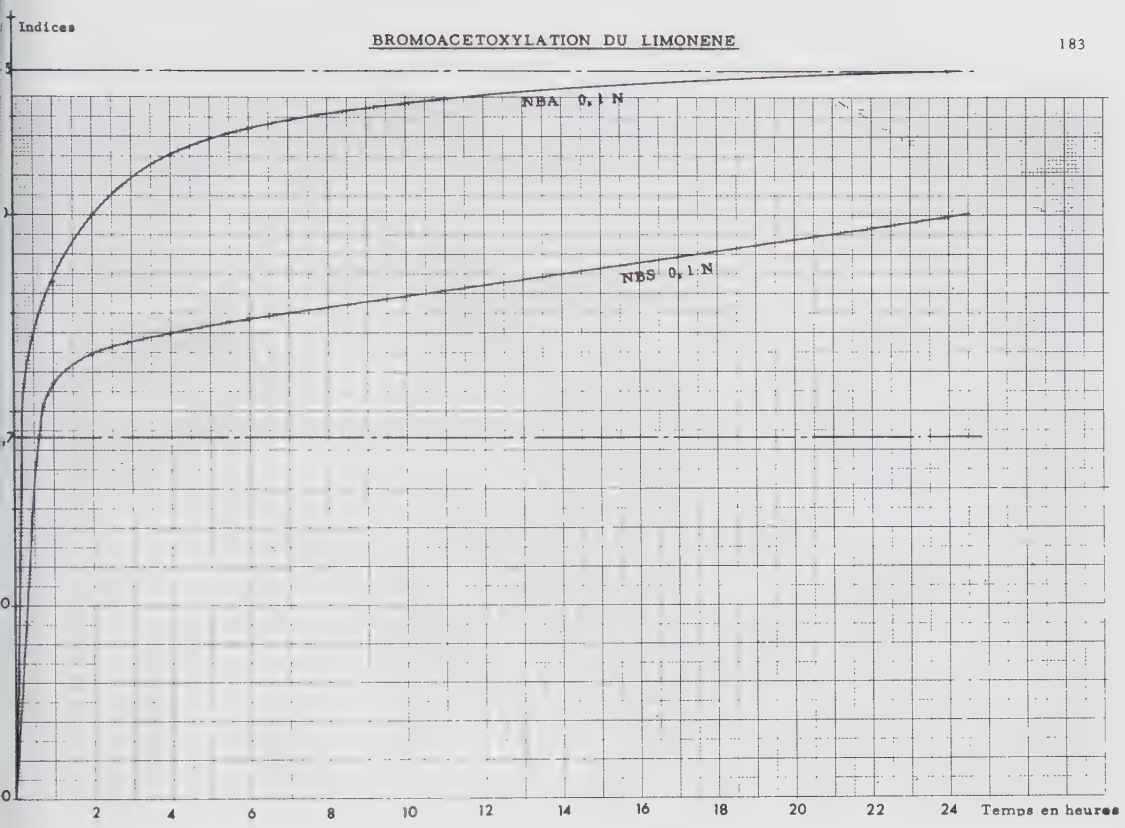

BROMOACETOXYLATION DU CITRONELLAL
200
164,9
100
0
NBA 0,1 N
NBS 0,1 N
1h
2h
3h
4h
5h
LES PAPIERS CANSON - FRANCE

BROMOACETOXYLATION DU CHLORURE D'ALLYLE

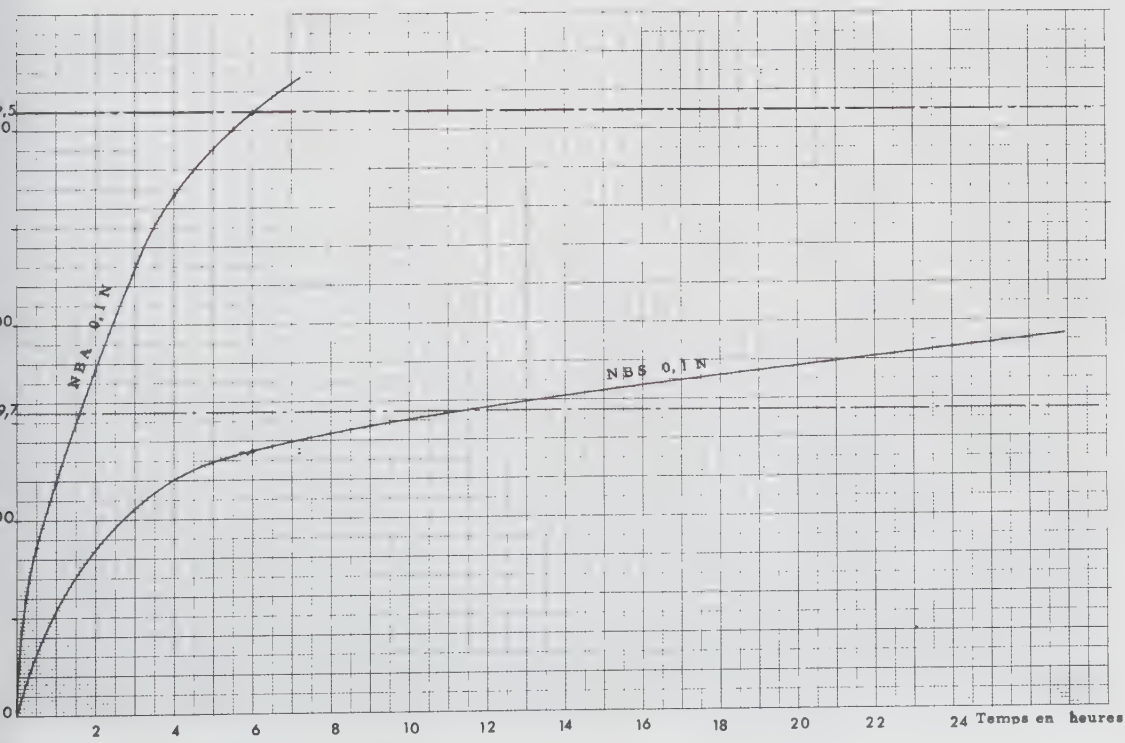


DIENES NON CONJUGUES

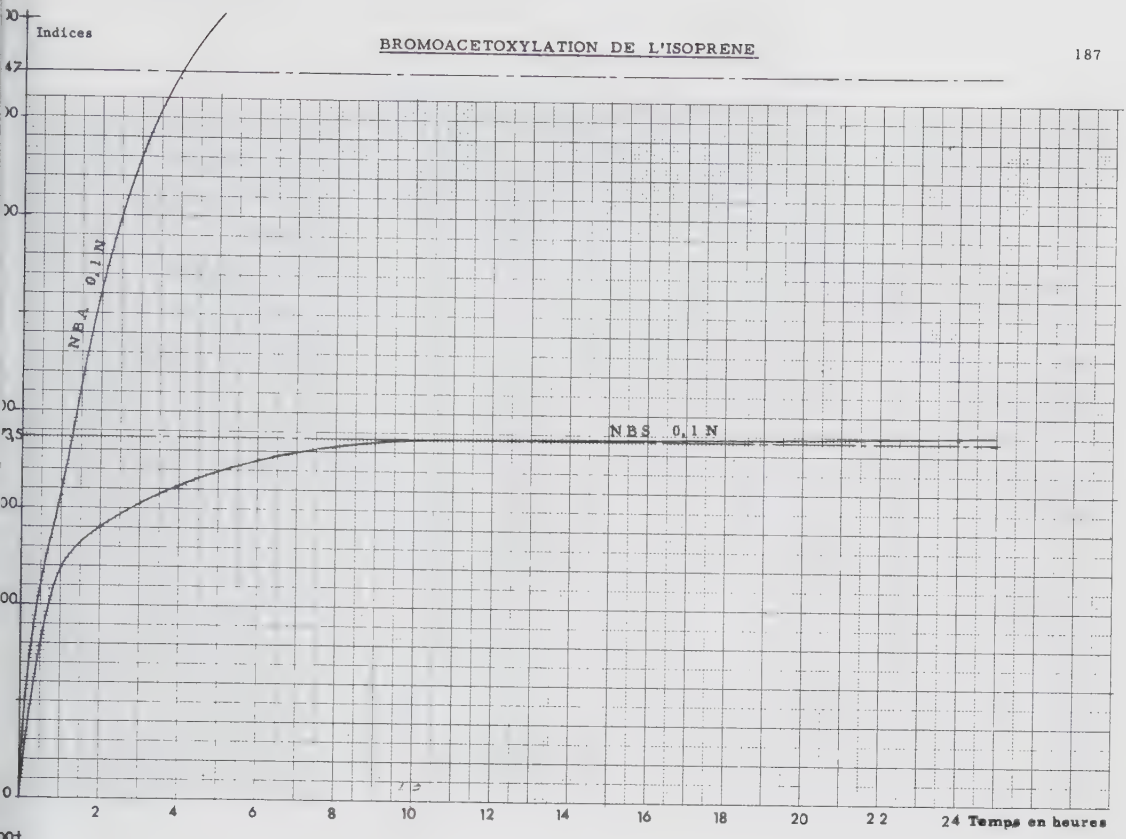
BROMOACETOXYLATION DU LIMONENE

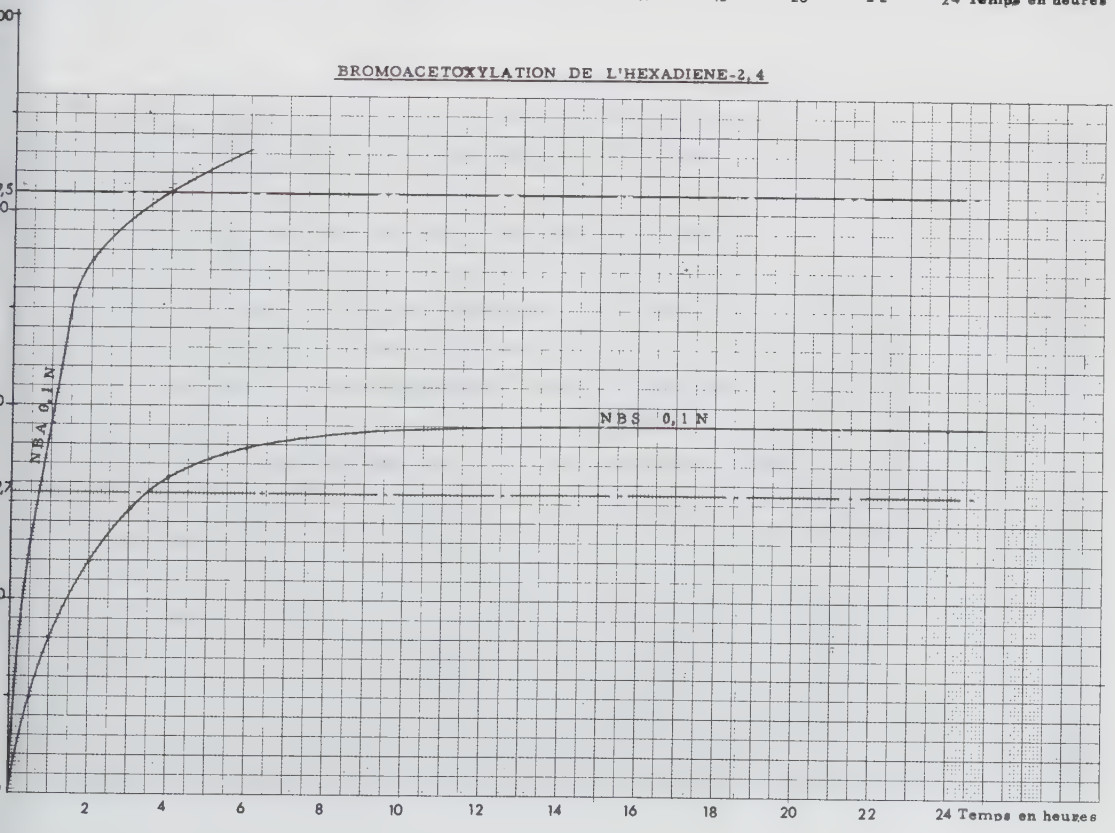


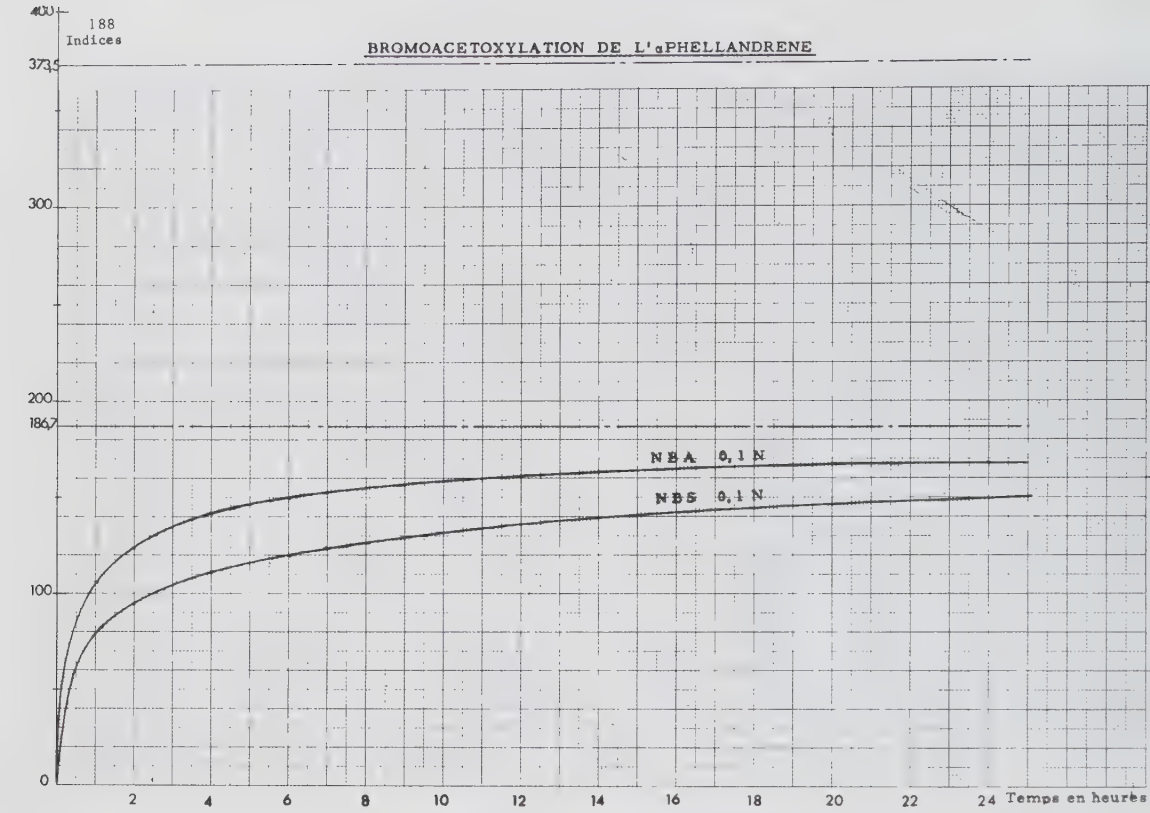
BROMOACETOXYLATION DE L'HEXADIENE-1,5 (DIALLYLE)

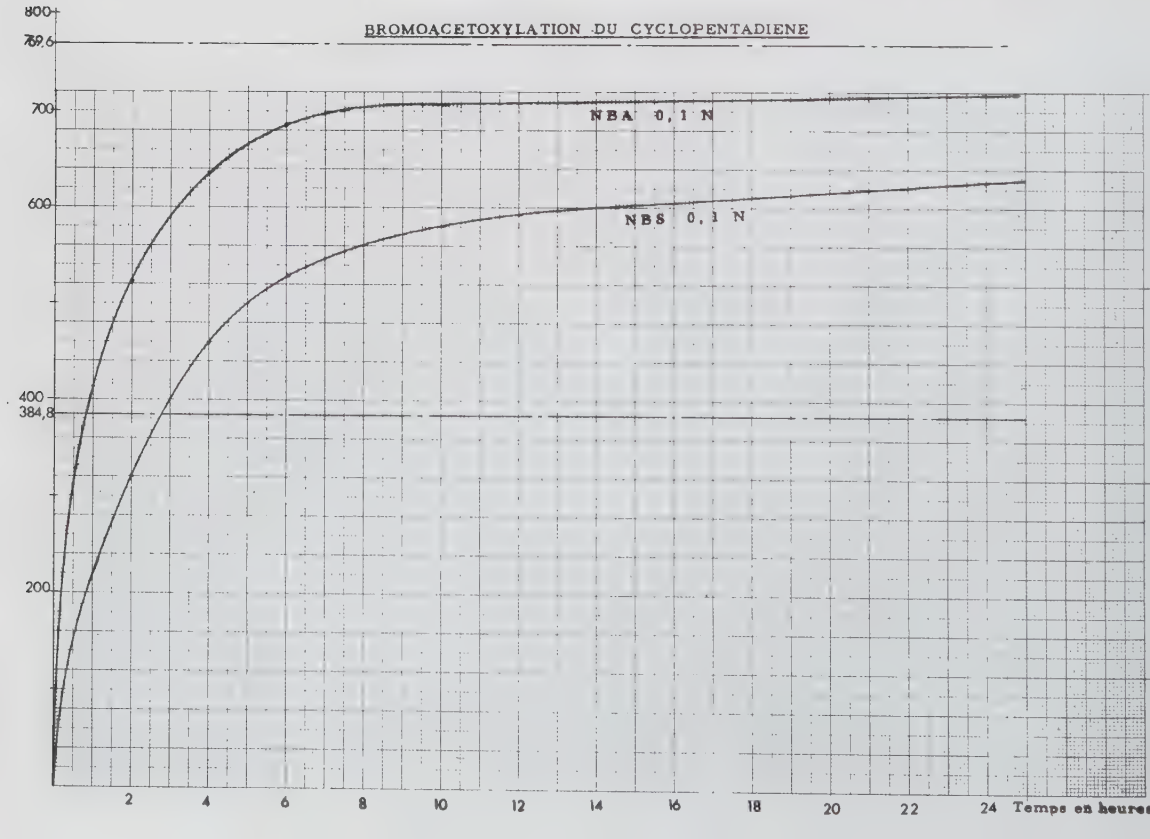


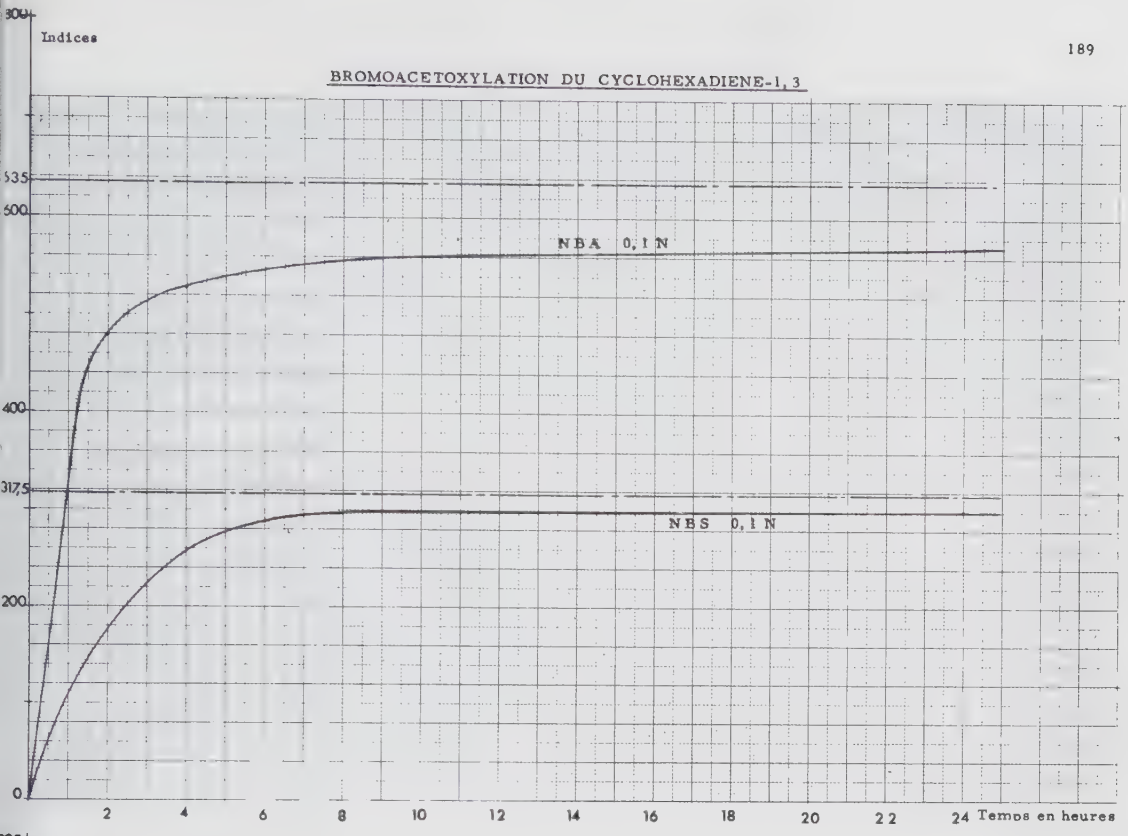
DIENES CONJUGUES

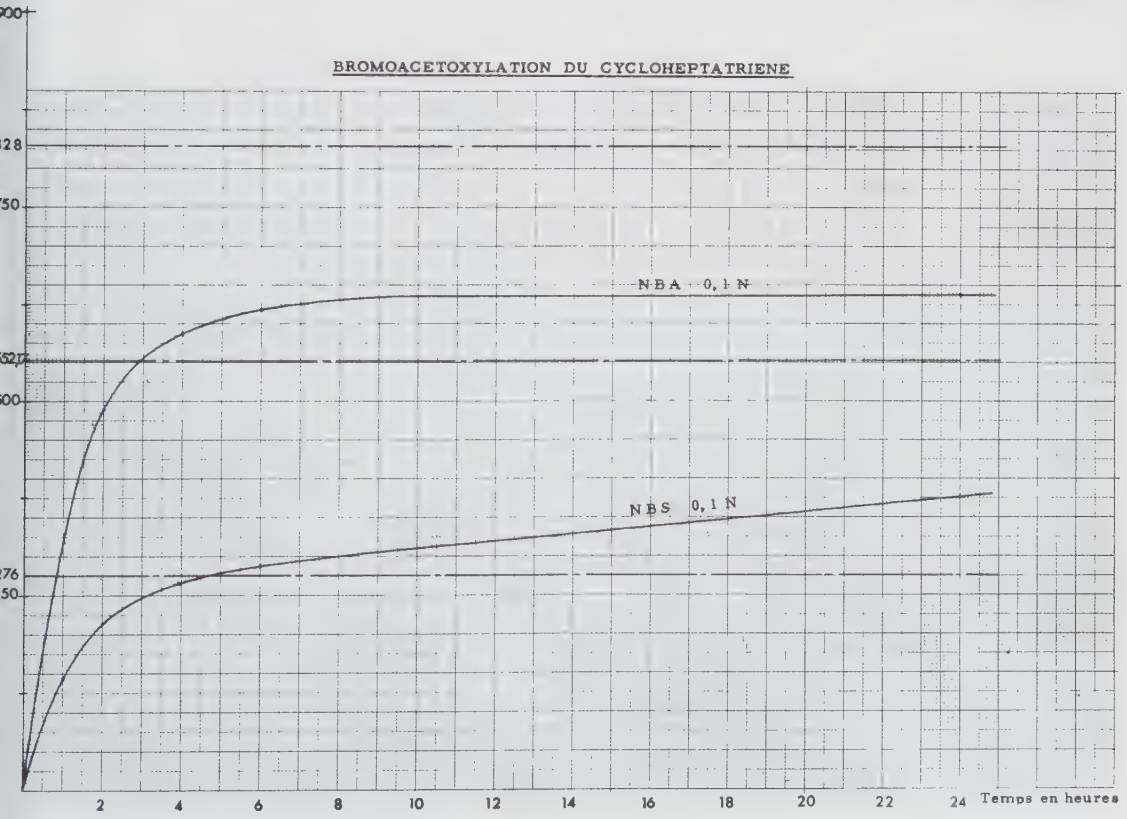

Indices
BROMOACETOXYLATION DE L'ISOPRENE
NBA 0,1 N
NBS 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heures


BROMOACETOXYLATION DE L'HEXADIENE-2,4
NBA 0,1 N
NBS 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heures

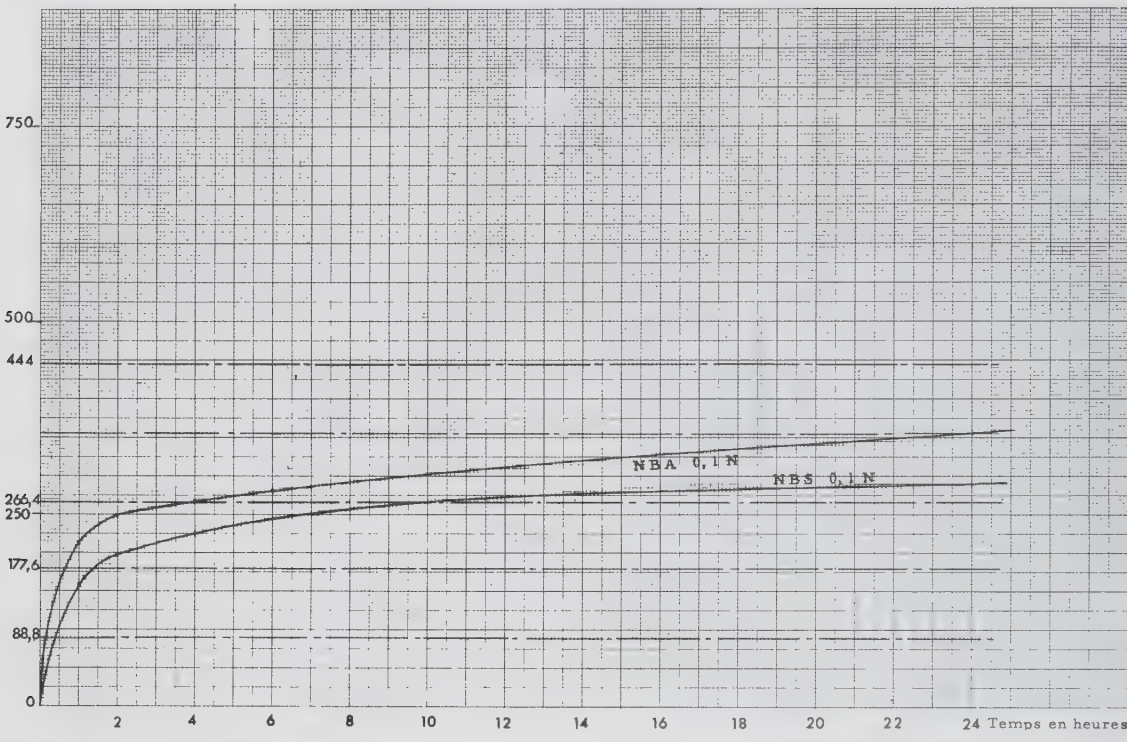

Indices
BROMOACETOXYLATION DE L'αPHELLANDRENE
373,5
300
200
186,7
100
0
NBA 0,1 N
NBS 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
Temps en heures


800
769,6
BROMOACETOXYLATION DU CYCLOPENTADIENE
700
600
400
384,8
200
NBA 0,1 N
NBS 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
Temps en heures

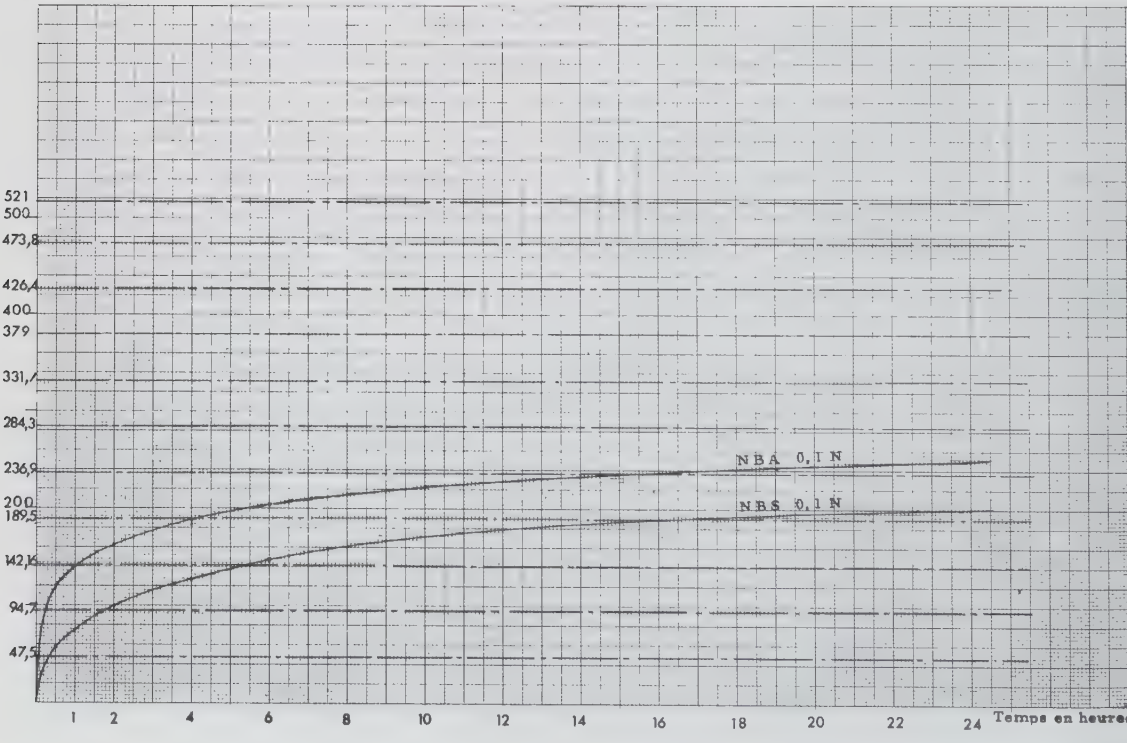

Indices
BROMOACETOXYLATION DU CYCLOHEXADIENE-1, 3
535
600
400
317,5
200
0
NBA 0,1 N
NBS 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
Temps en heures


BROMOACETOXYLATION DU CYCLOHEPTATRIENE
NBA 0,1 N
NBS 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
Temps en heures

BROMOACETOXYLATION DE LA VITAMINE A

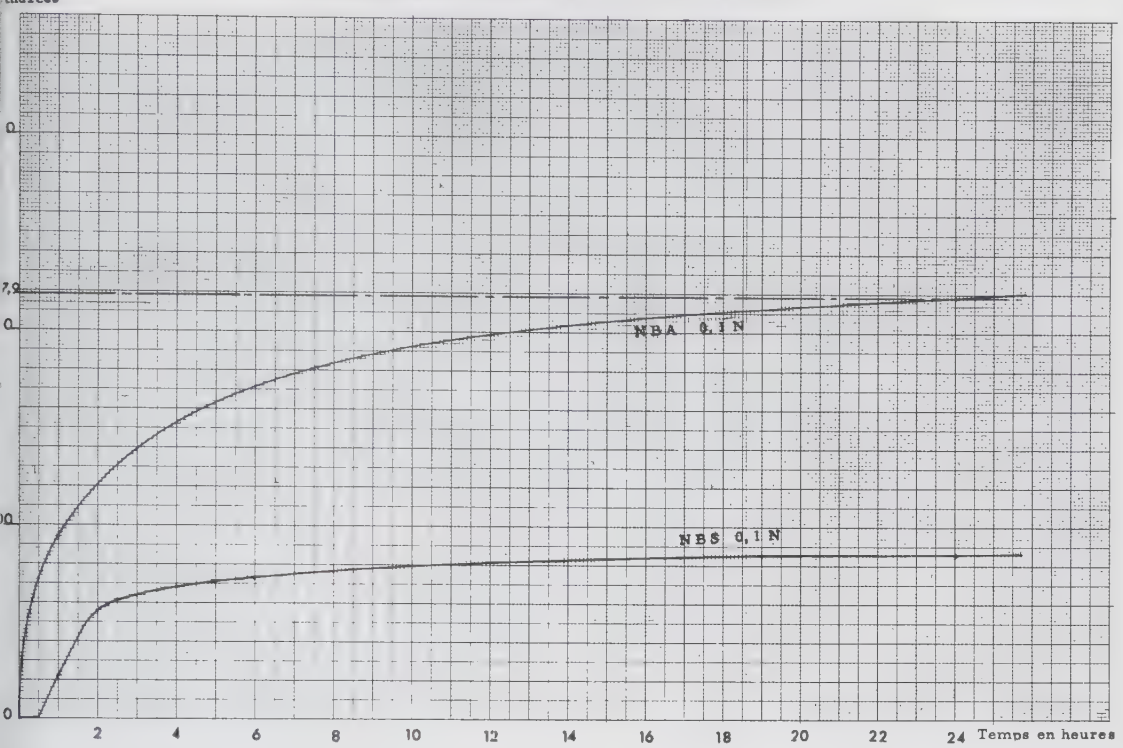


BROMOACETOXYLATION DU β CAROTENE

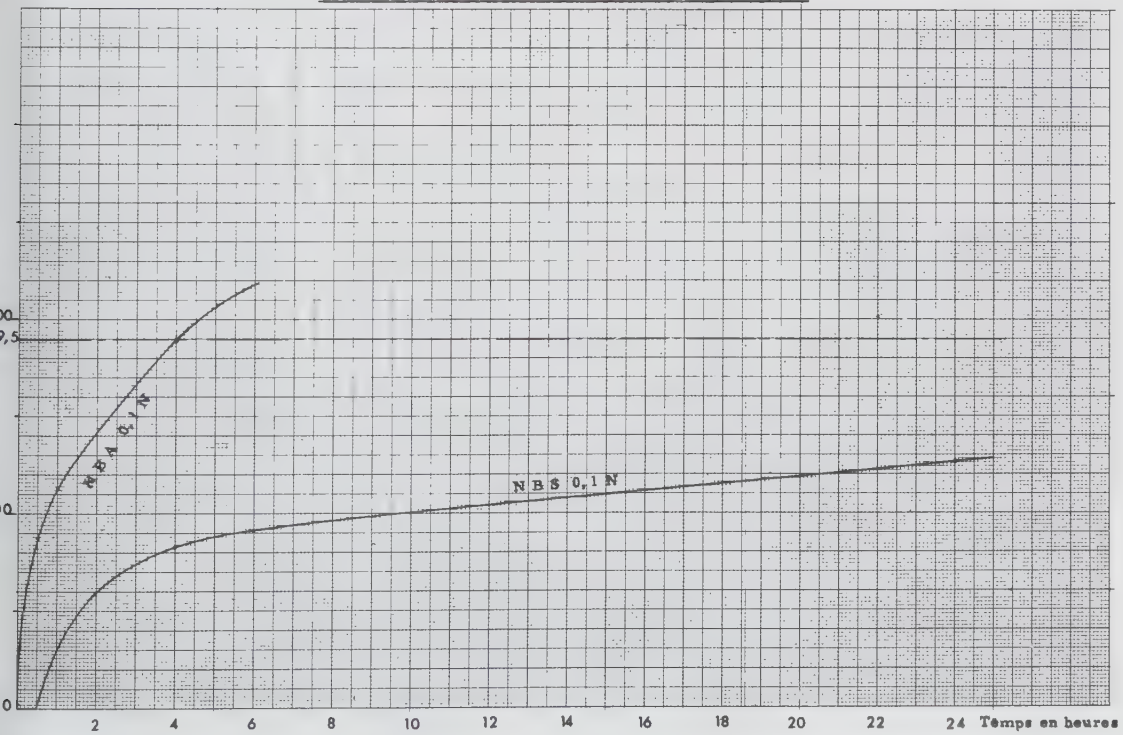


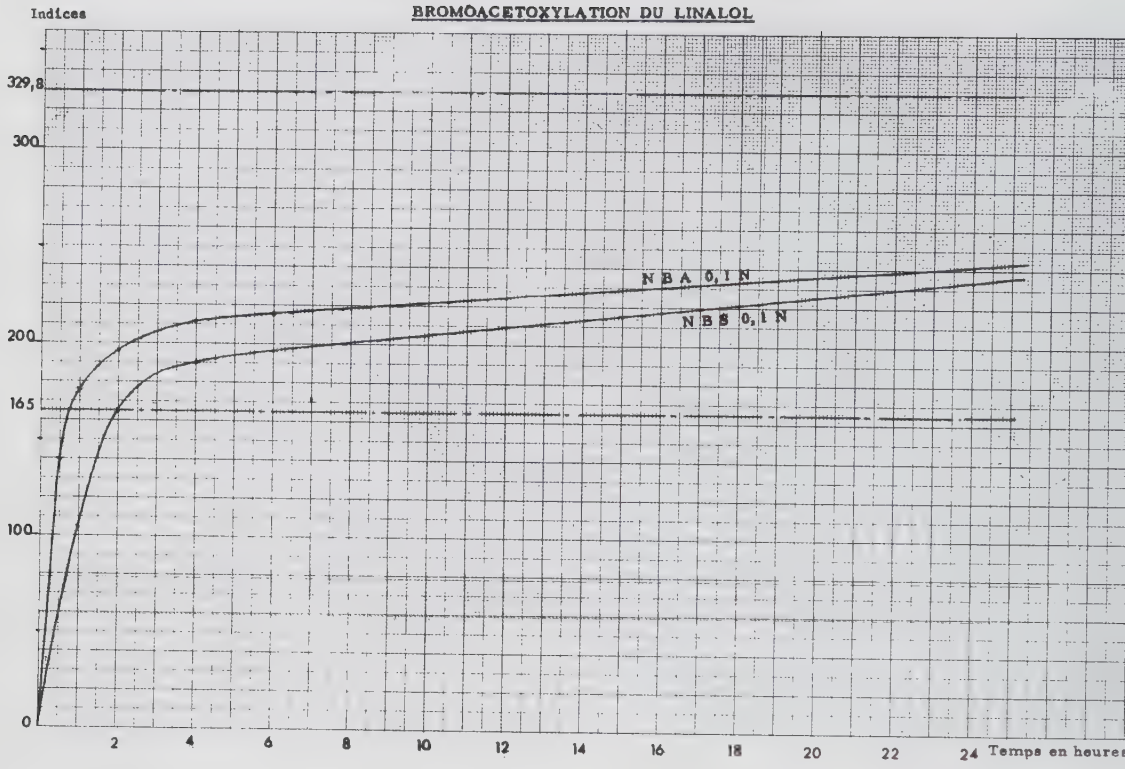
DERIVES FONCTIONNELS α-ETHYLENIQUES

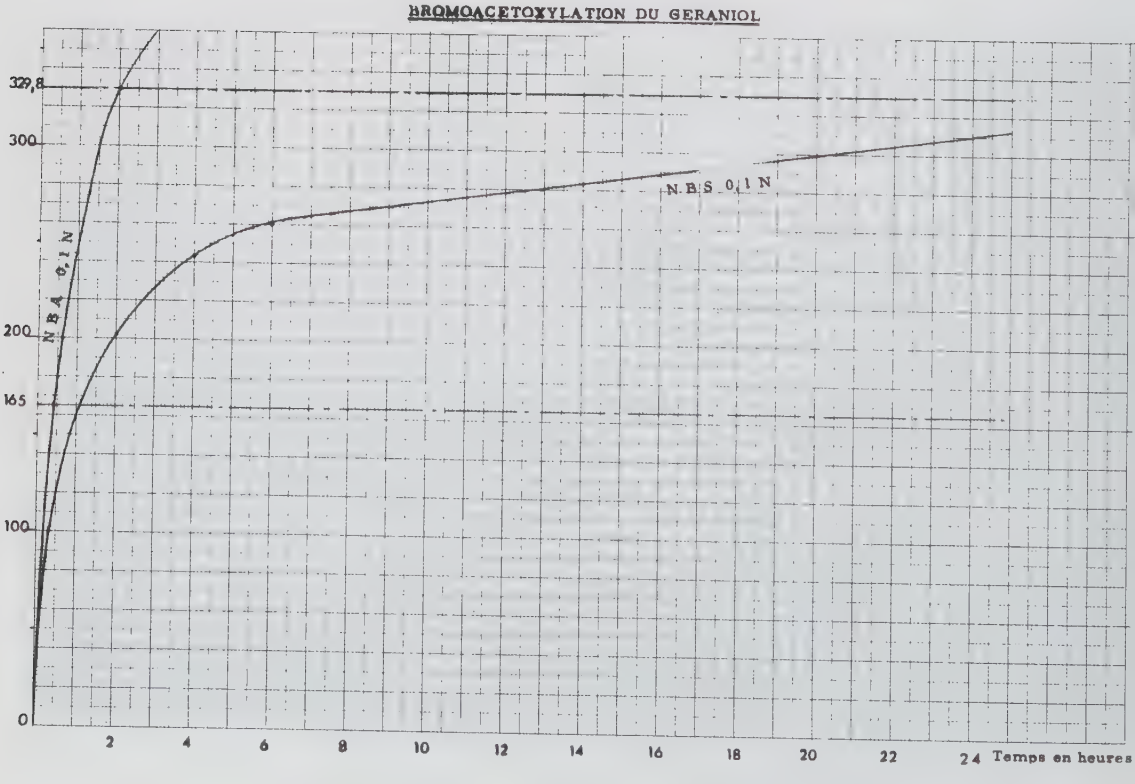
BROMOACETOXYLATION DE L'ALCOOL ALLYLIQUE

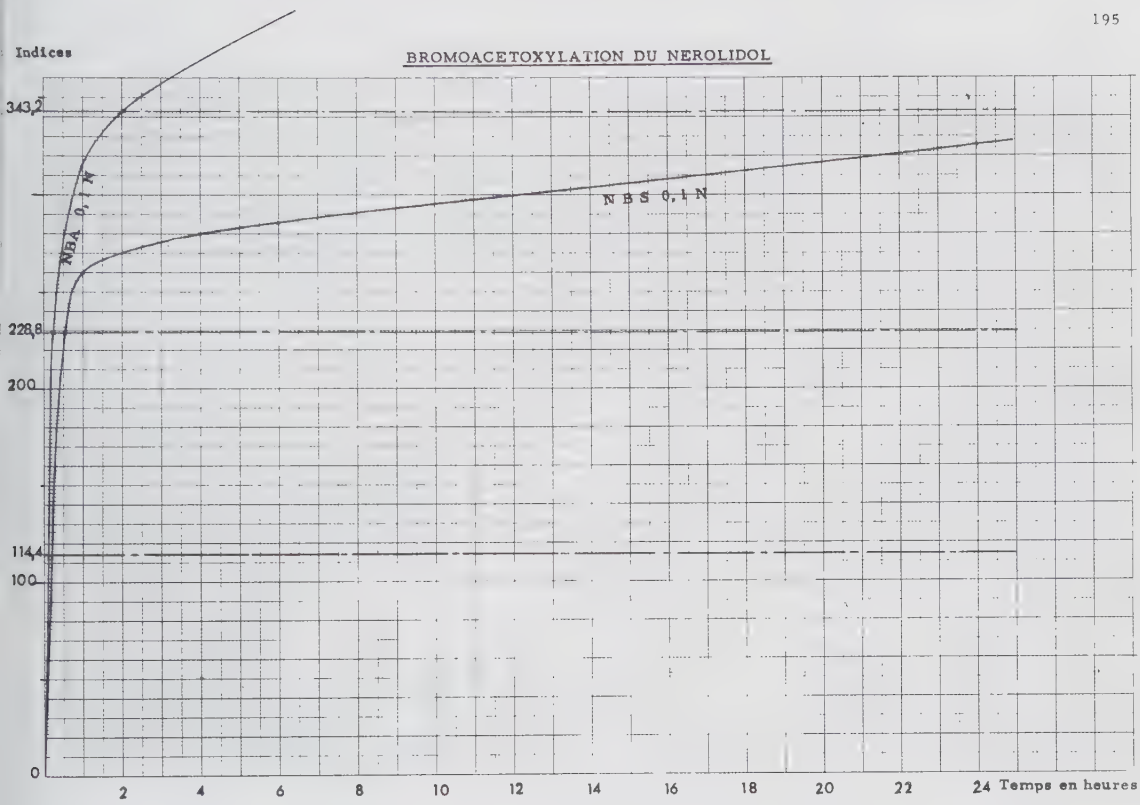


BROMOACETOXYLATION DE L'ALCOOL CINNAMIQUE

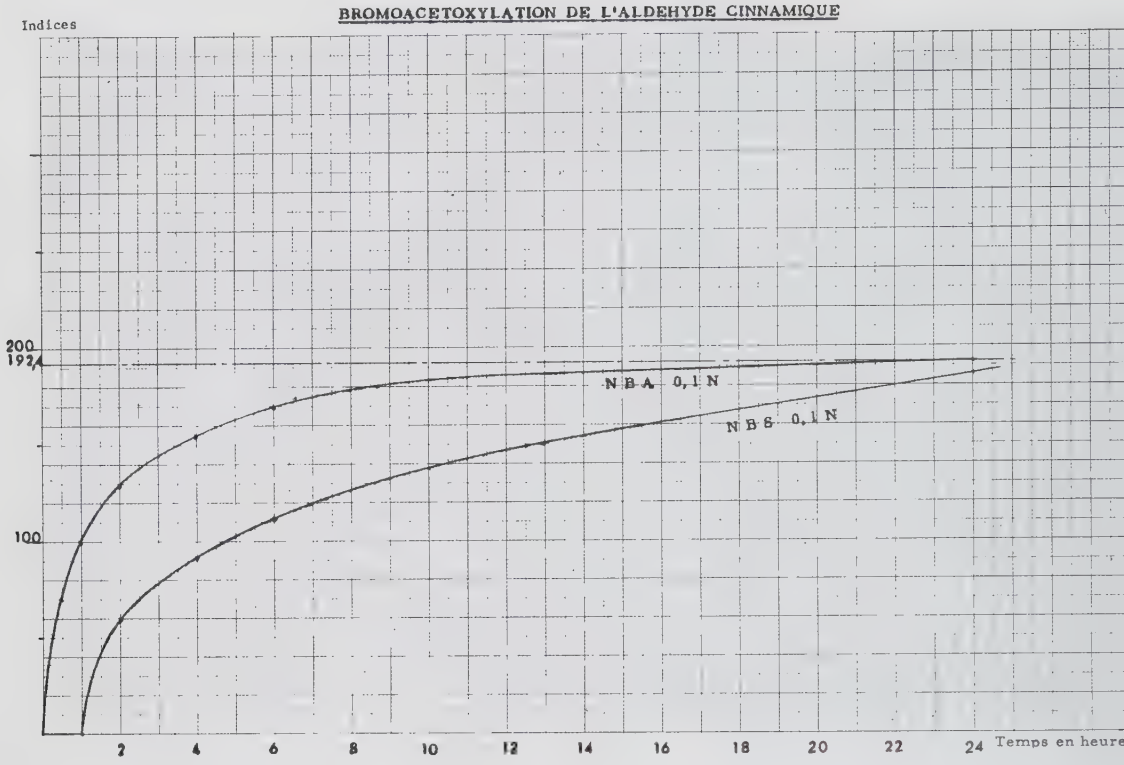



Indices
BROMOACETOXYLATION DU LINALOL
329,8
300
200
165
100
0
NBA 0,1 N
NBS 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
Temps en heures

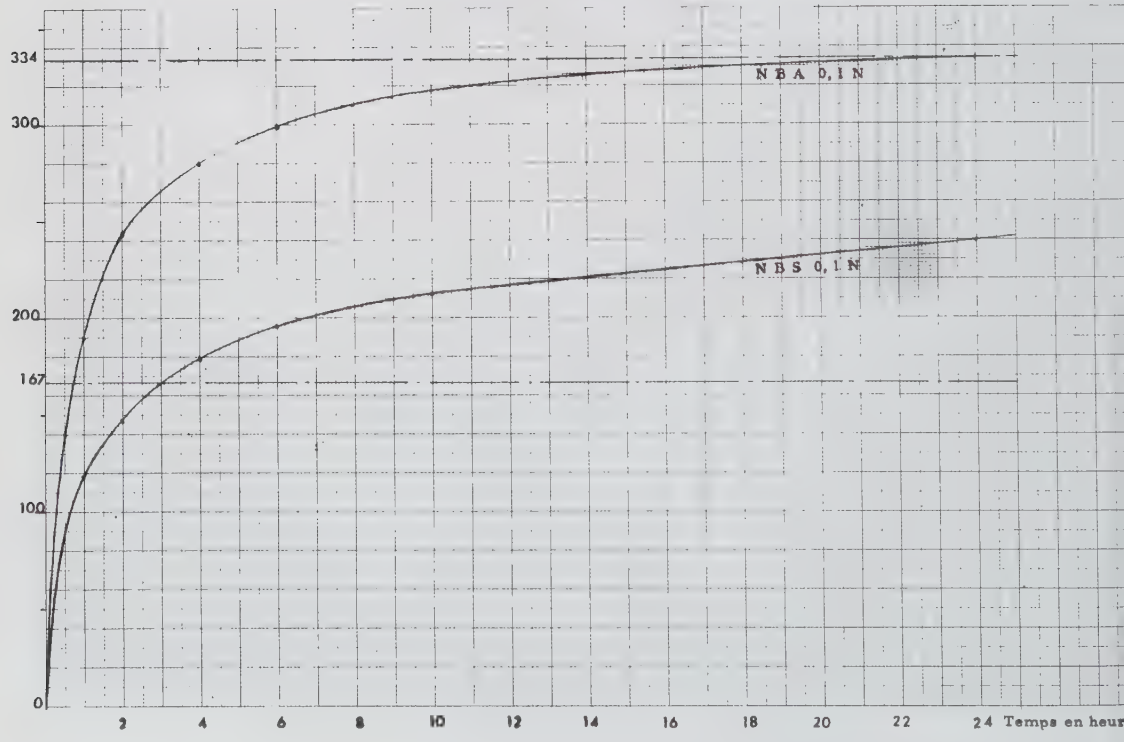

BROMOACETOXYLATION DU GERANIOL
329,8
300
200
165
100
0
NBA 0,1 N
N.B.S 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
Temps en heures

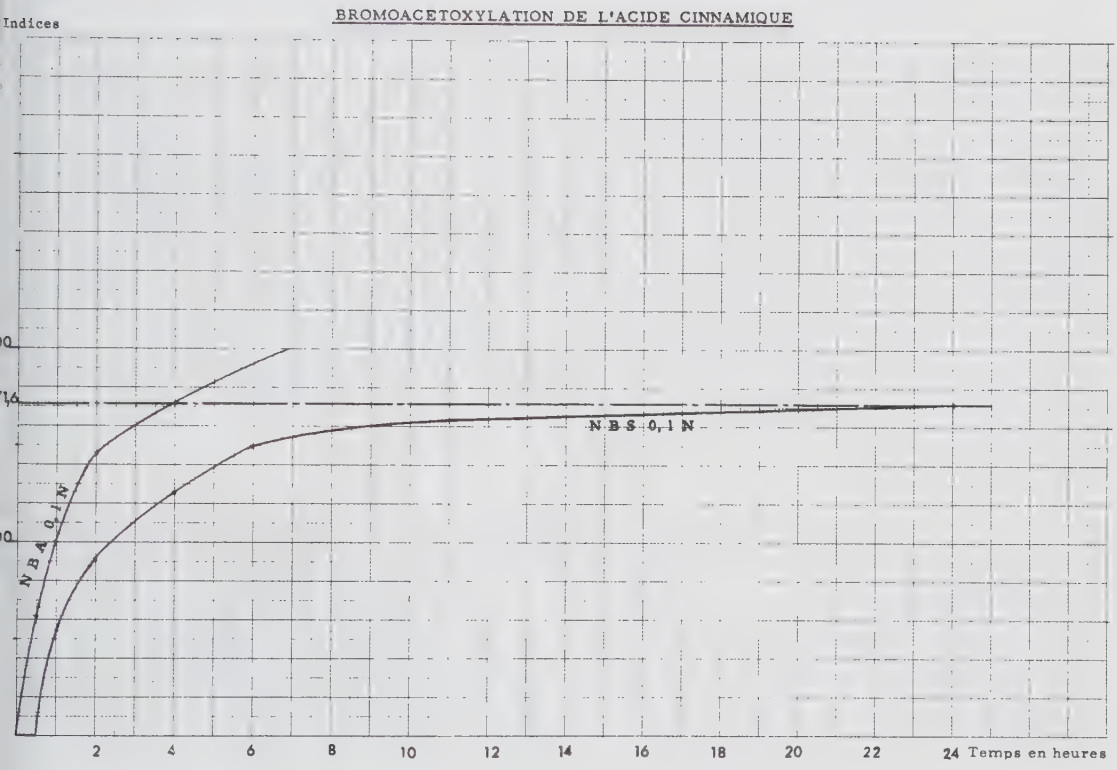

Indices
BROMOACETOXYLATION DU NEROLIDOL
343,2
228,8
200
114,4
100
0
NBA 0,1 N
NBS 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heures

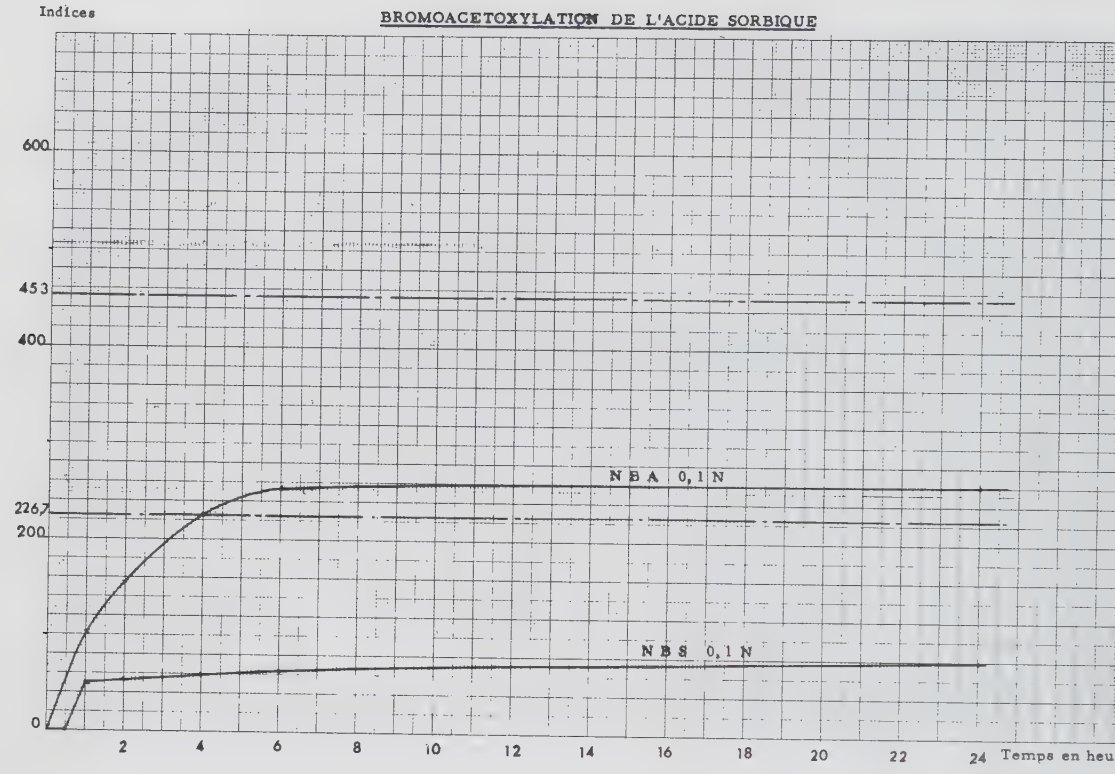
BROMOACETOXYLATION DE L'ALDEHYDE CINNAMIQUE

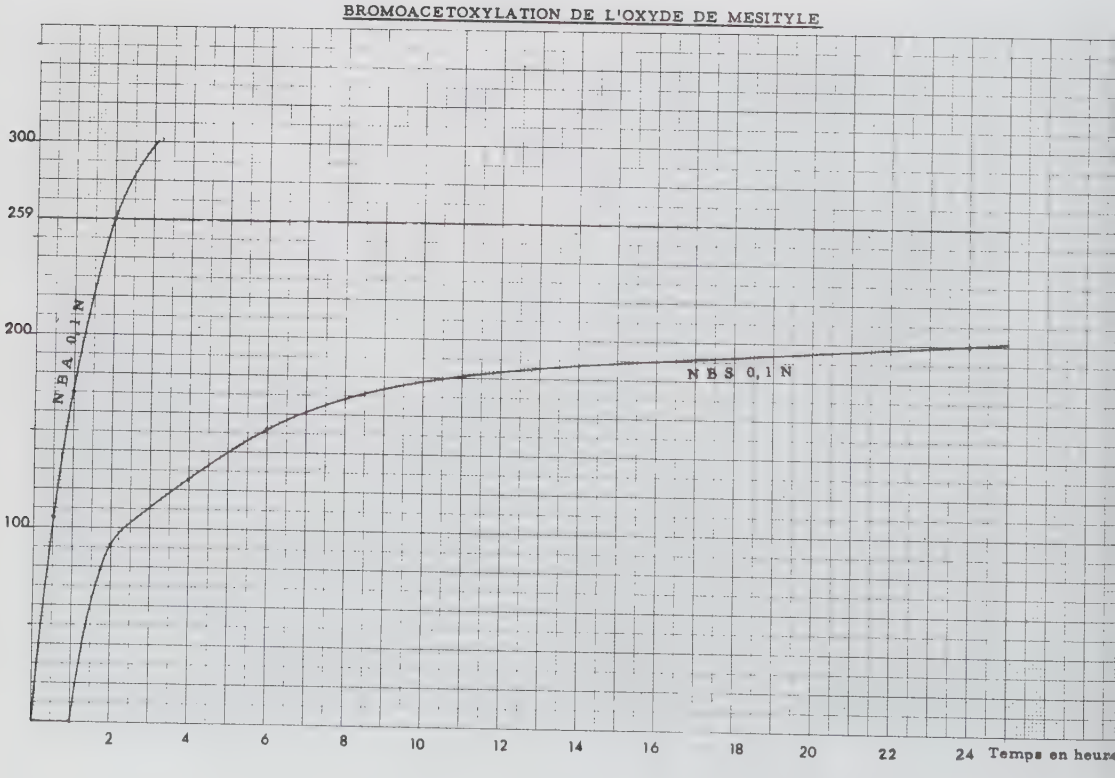


BROMOACETOXYLATION DU CITRAL




BROMOACETOXYLATION DE L'ACIDE CINNAMIQUE
Indices
N B A 0,1 N
N B S 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heures


Indices
BROMOACETOXYLATION DE L'ACIDE SORBIQUE
600
453
400
226,7
200
0
NBA 0,1 N
NBS 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
Temps en heu


BROMOACETOXYLATION DE L'OXYDE DE MESITYLE
300
259
200
100
NBA 0,1 N
NBS 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
Temps en heure

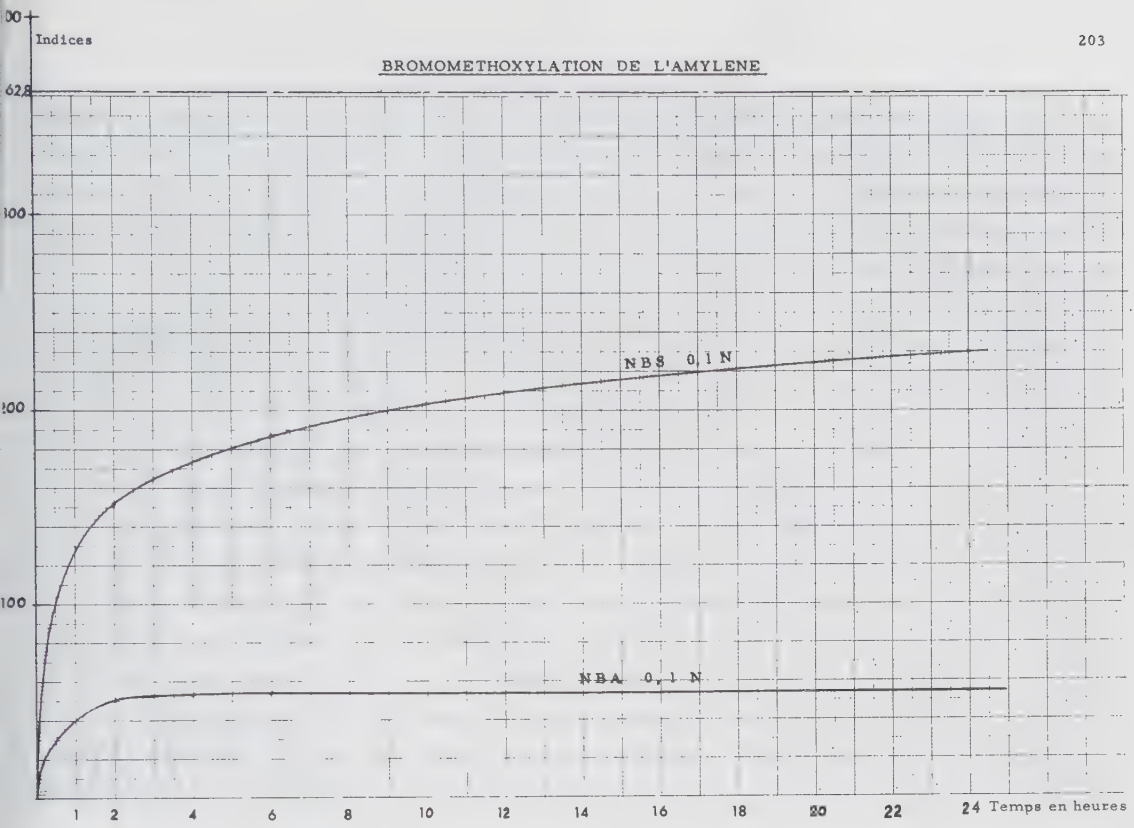
CHAPITRE II

NBS et NBA,
REACTIFS BROMOMETHOXYLANTS

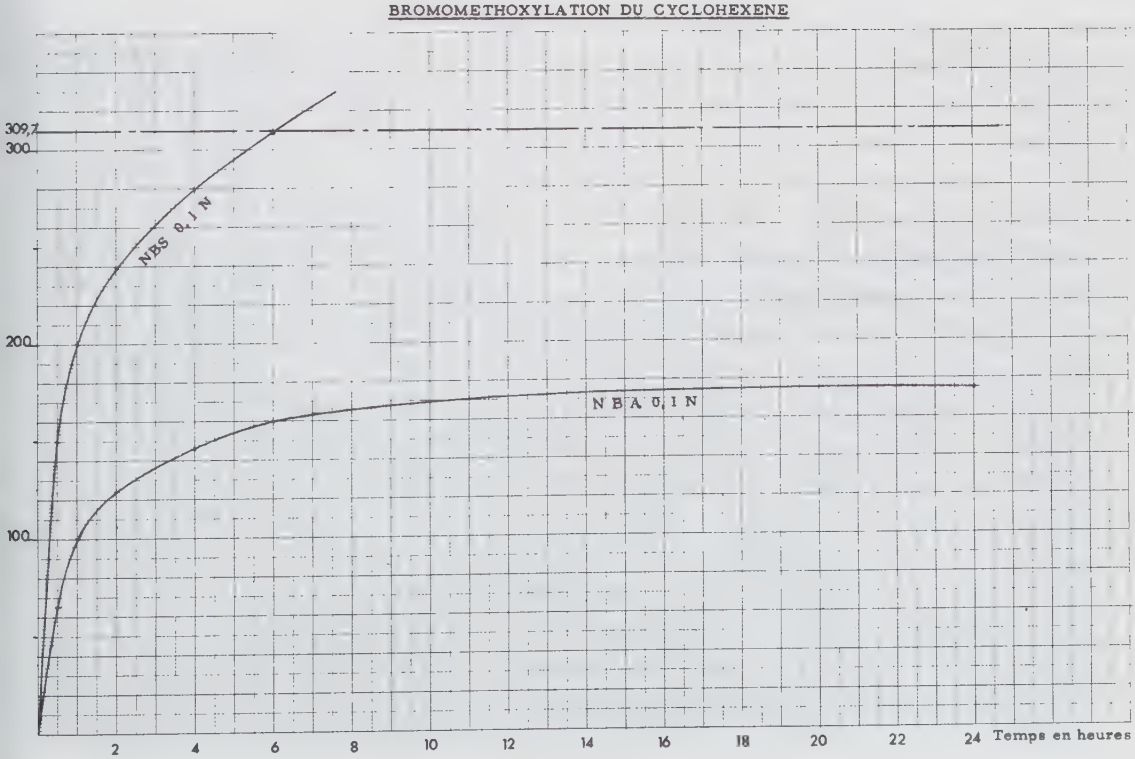
Courbes des vitesses de réaction

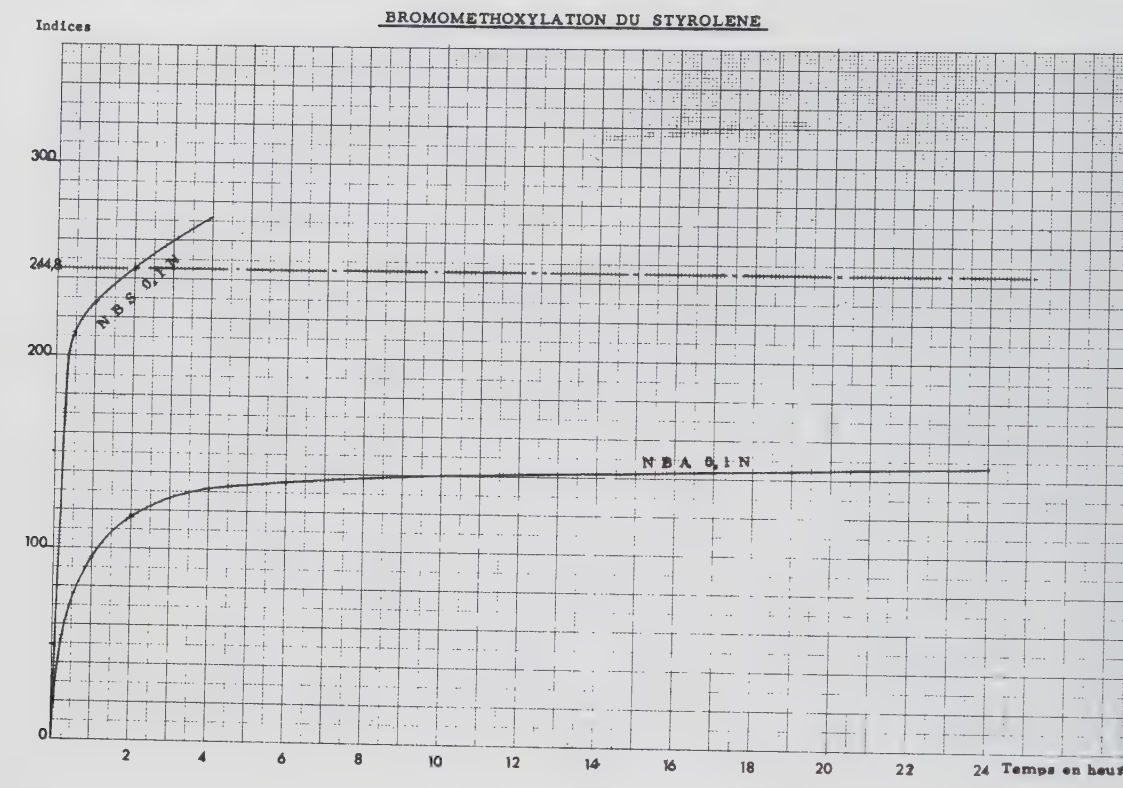
MONOETHYLENIQUES

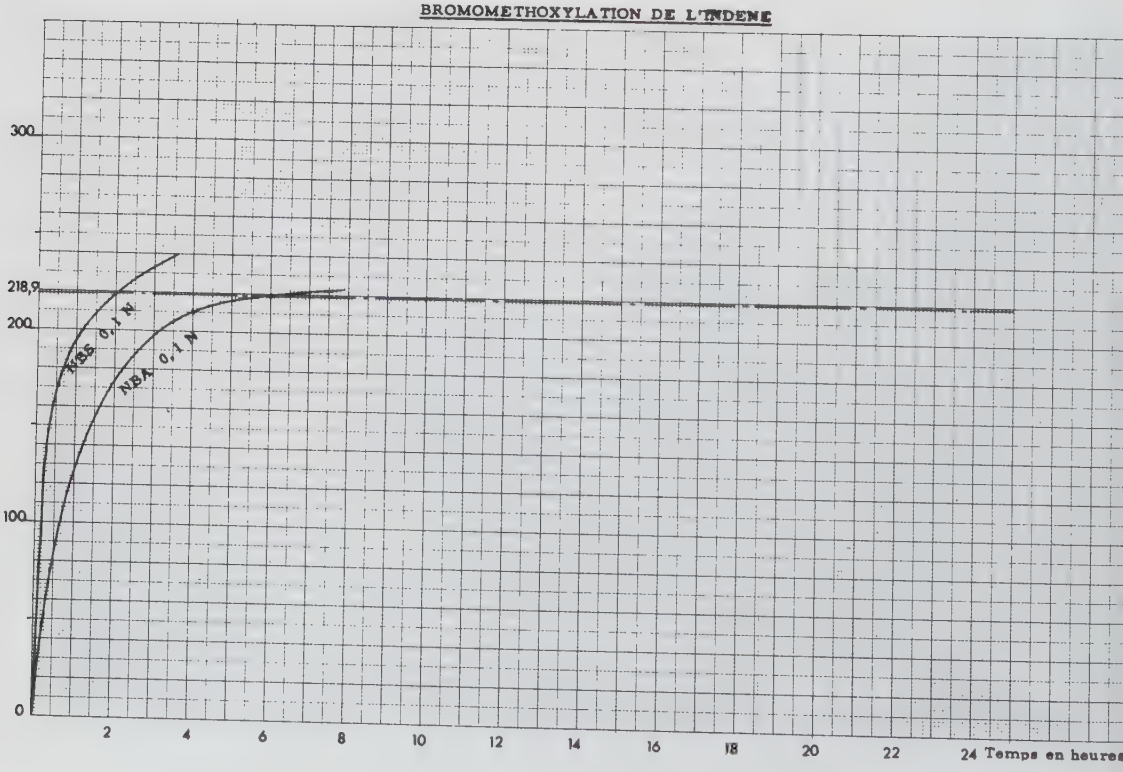
BROMOMETHOXYLATION DE L'AMYLENE



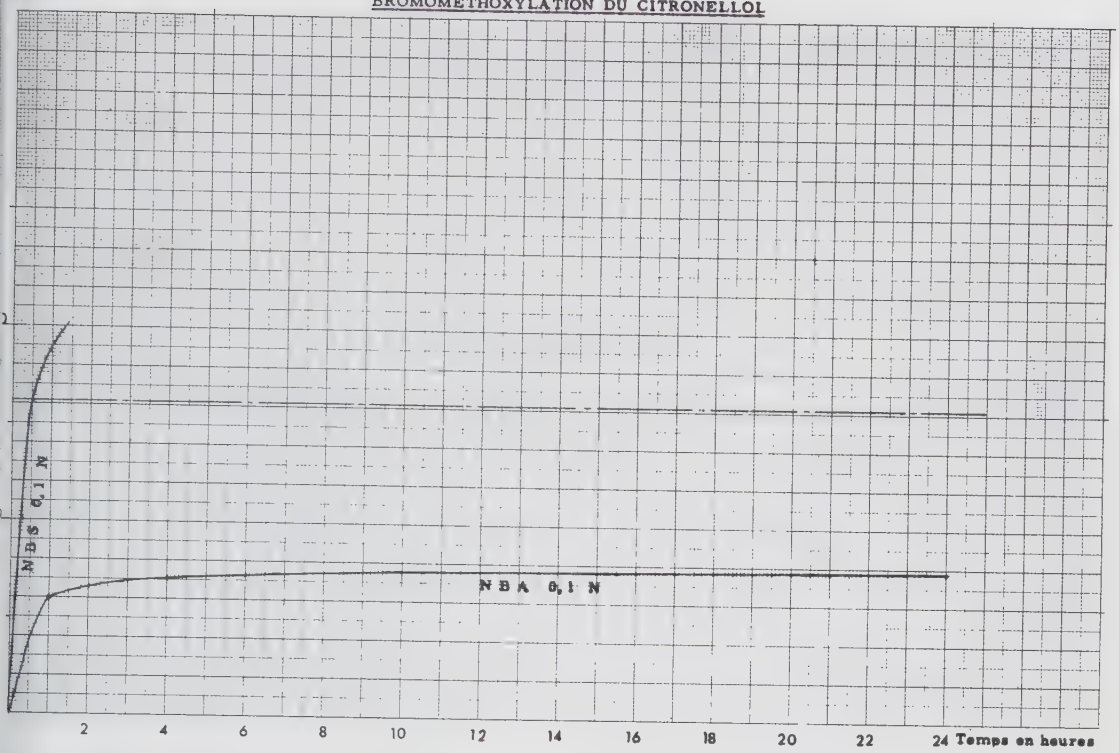
BROMOMETHOXYLATION DU CYCLOHEXENE



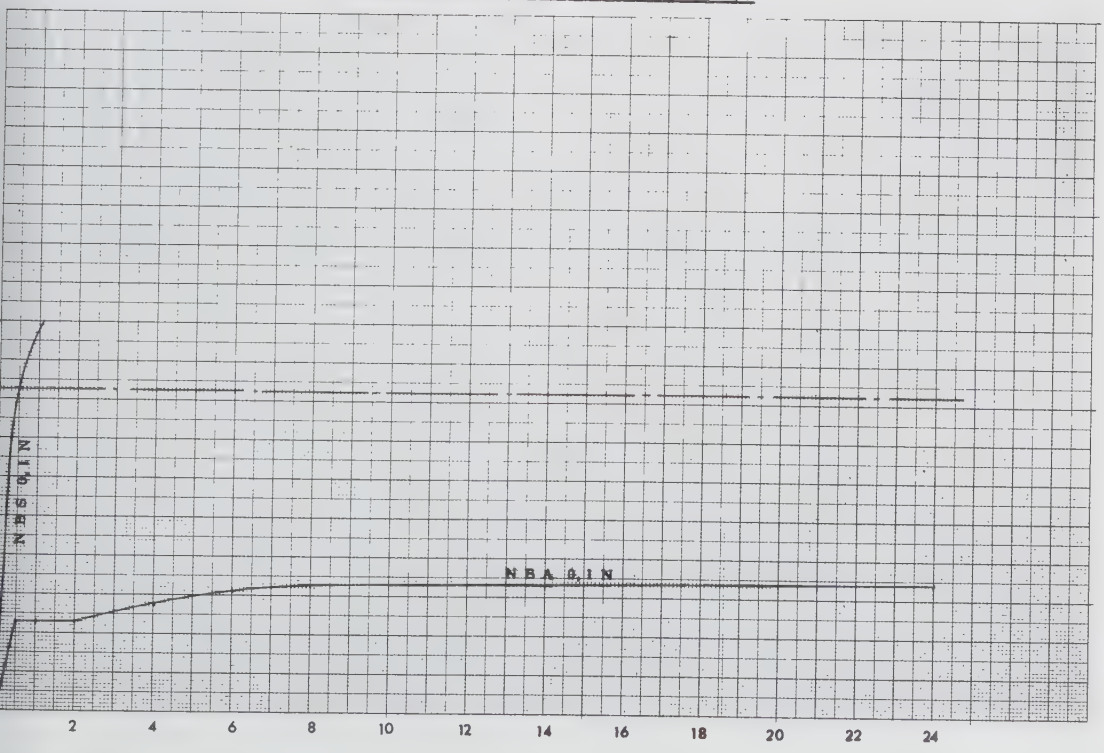

BROMOMETHOXYLATION DU STYROLENE
Indices
300
244,8
200
100
0
NBS 0,1 N
NBA 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heur

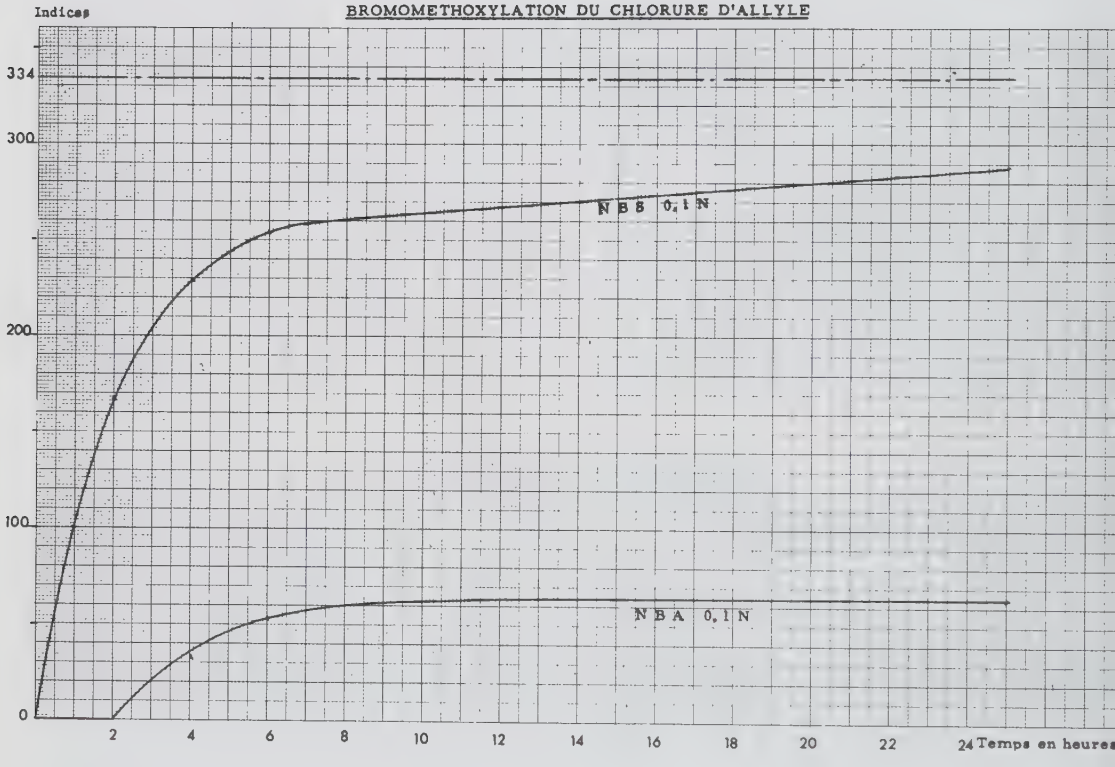

BROMOMETHOXYLATION DE L'INDENE
300
218,9
200
100
0
NBS 0,1 N
NBA 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heures

BROMOMETHOXYLATION DU CITRONELLOL



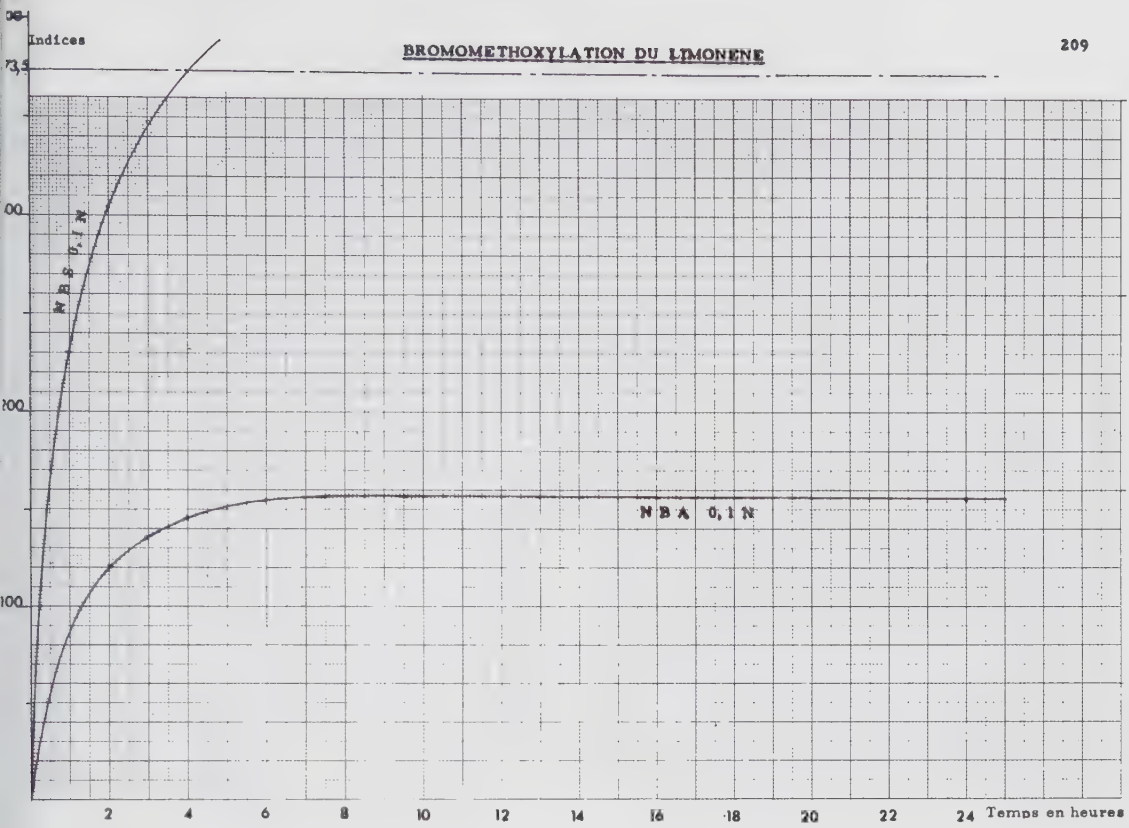
BROMOMETHOXYLATION DU CITRONELLAL



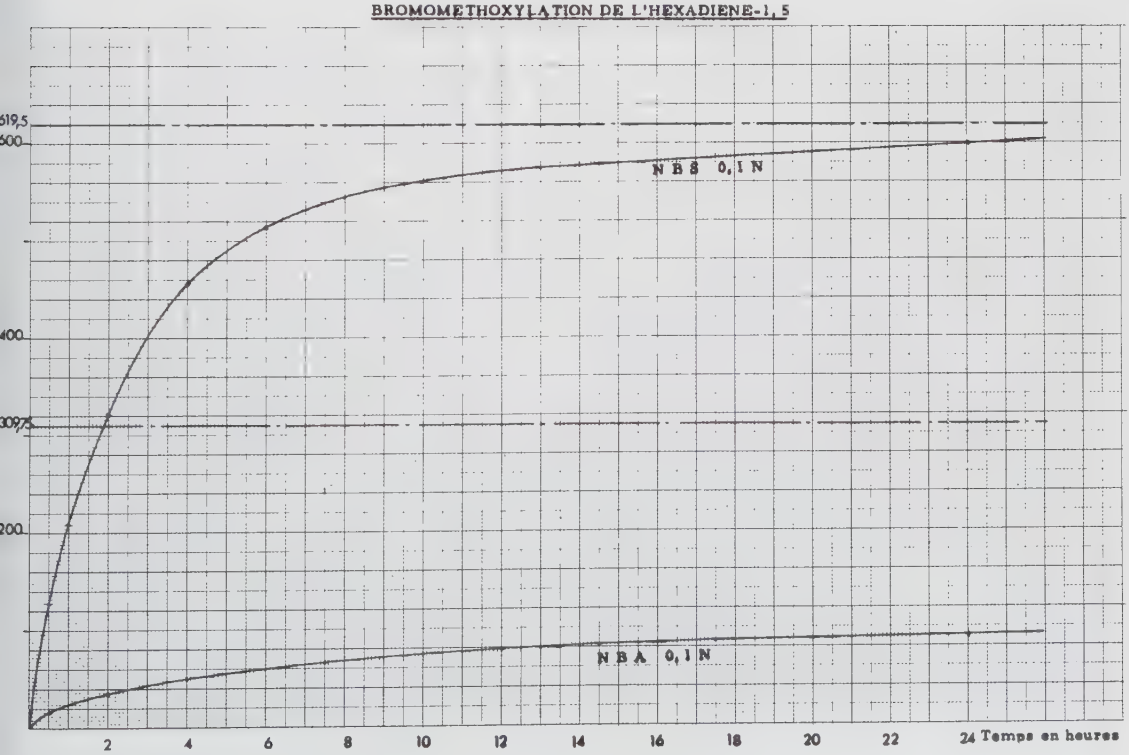

BROMOMETHOXYLATION DU CHLORURE D'ALLYLE
Indices
334
300
200
100
0
NBS 0,1 N
NBA 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heures

DIENES NON CONJUGUES

BROMOMETHOXYLATION DU LIMONENE

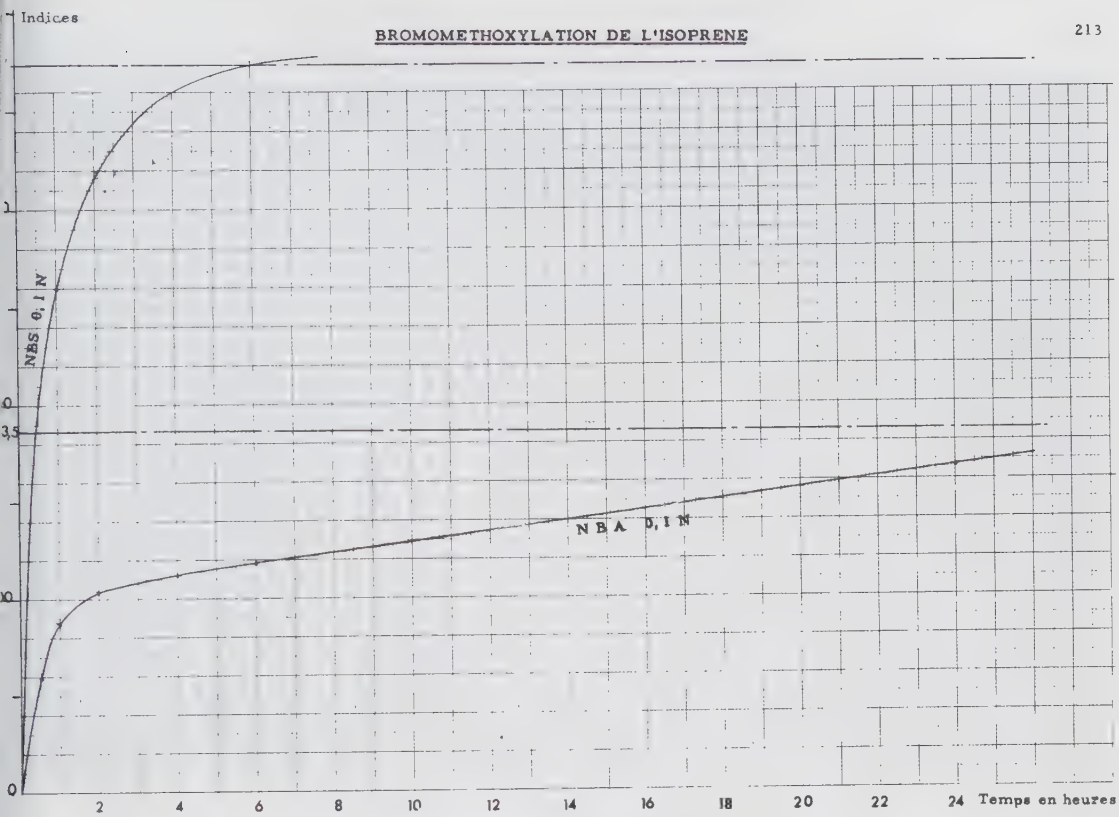


BROMOMETHOXYLATION DE L'HEXADIENE-1, 5

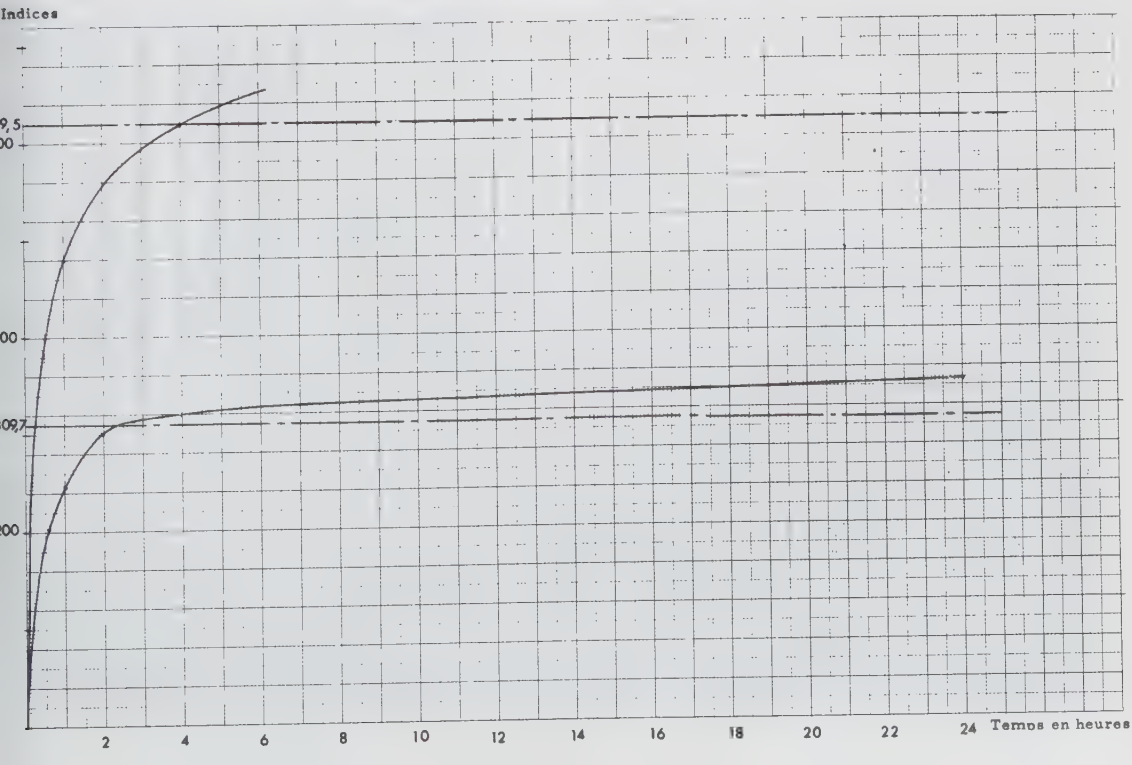


DIENES CONJUGUES

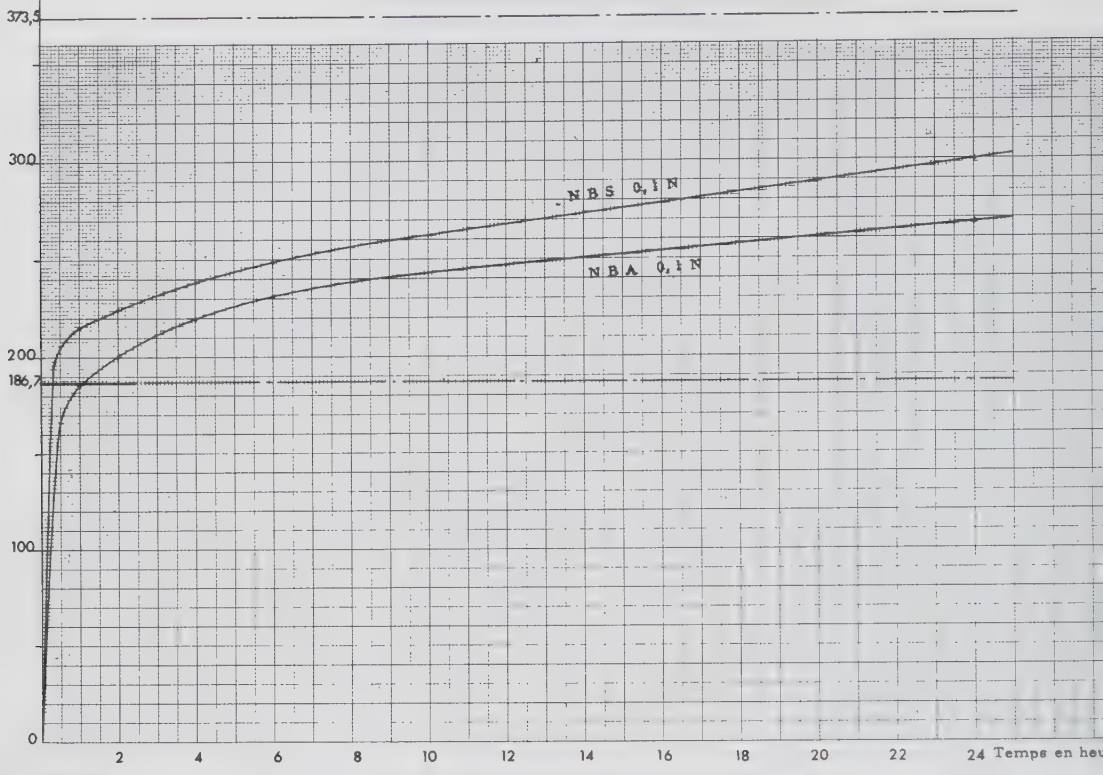
BROMOMETHOXYLATION DE L'ISOPRENE



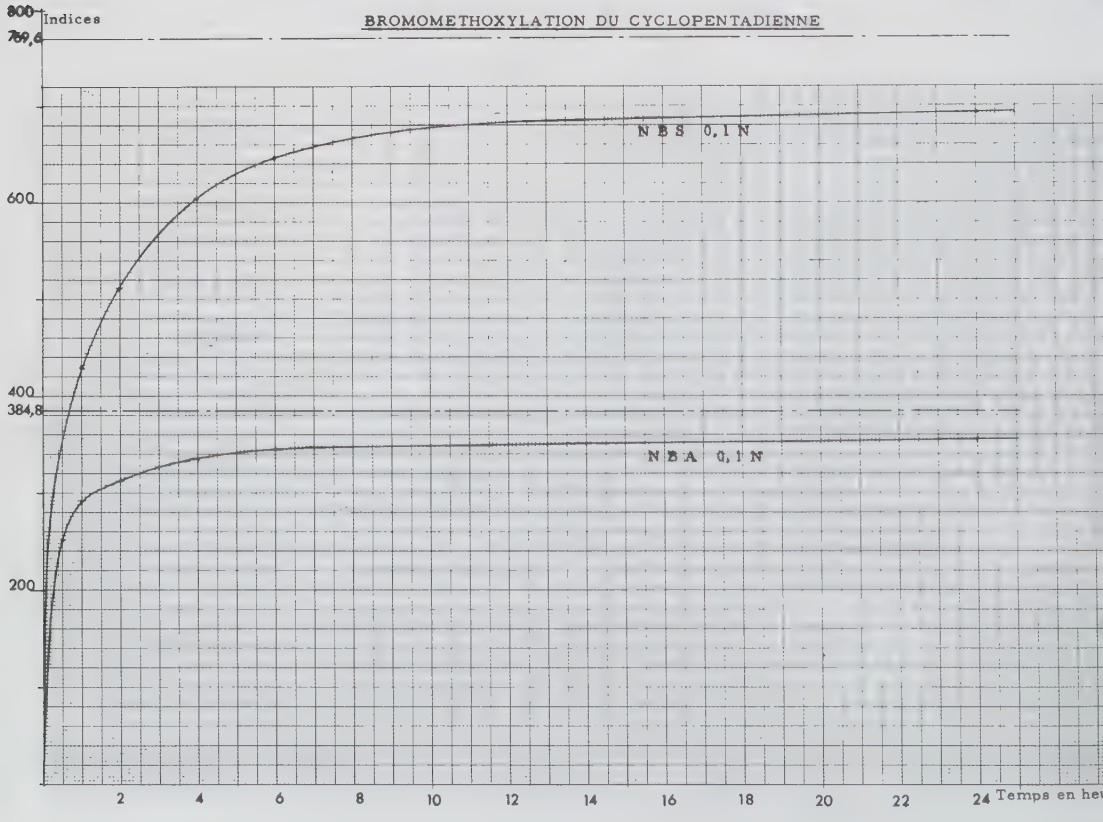
BROMOMETHOXYLATION DE L'HEXADIENE-2, 4



BROMOMETHOXYLATION DE L' α PHELLANDRENE

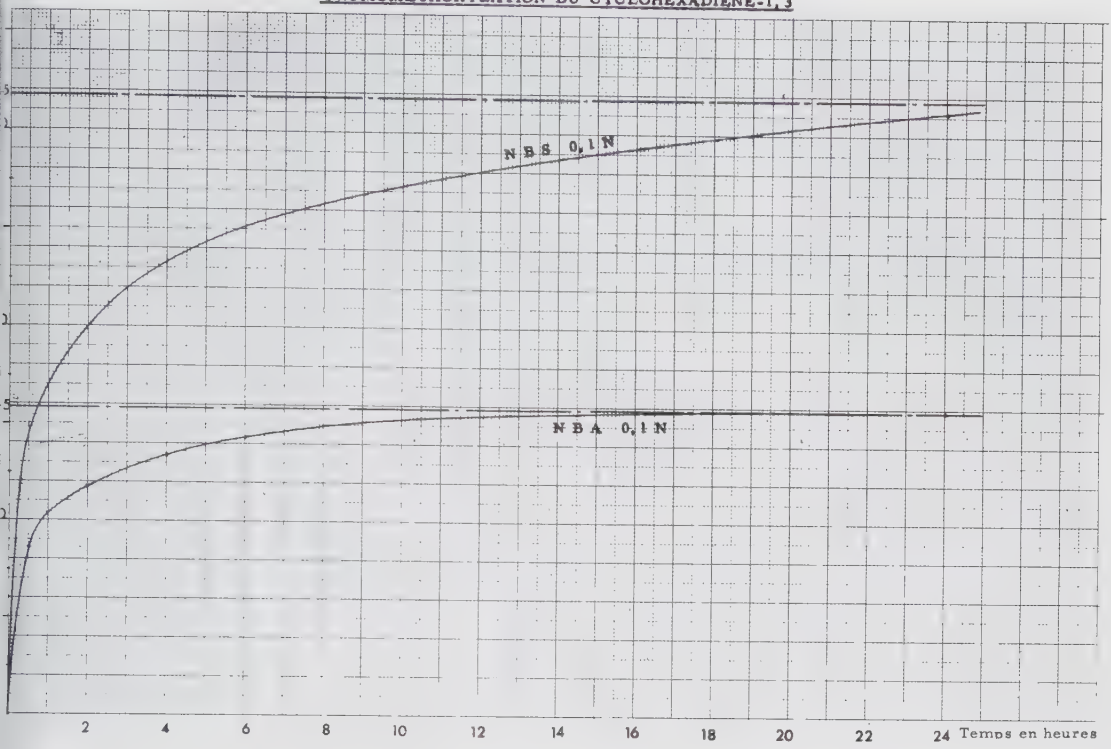


BROMOMETHOXYLATION DU CYCLOPENTADIENNE



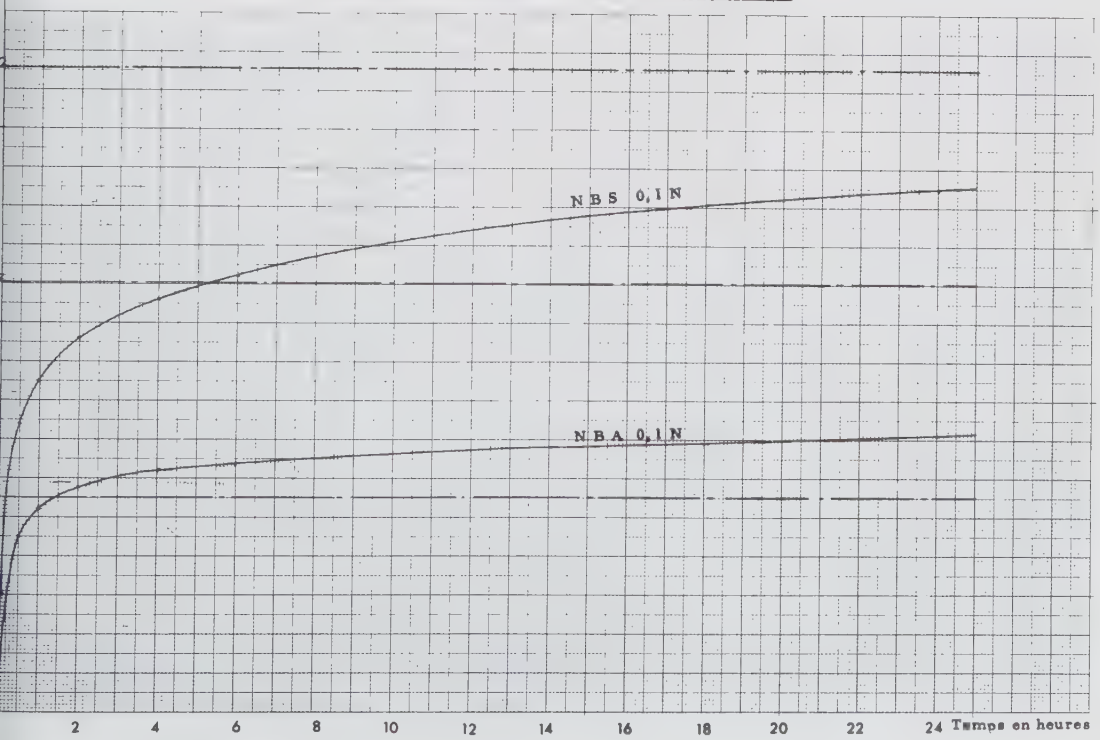
ndices

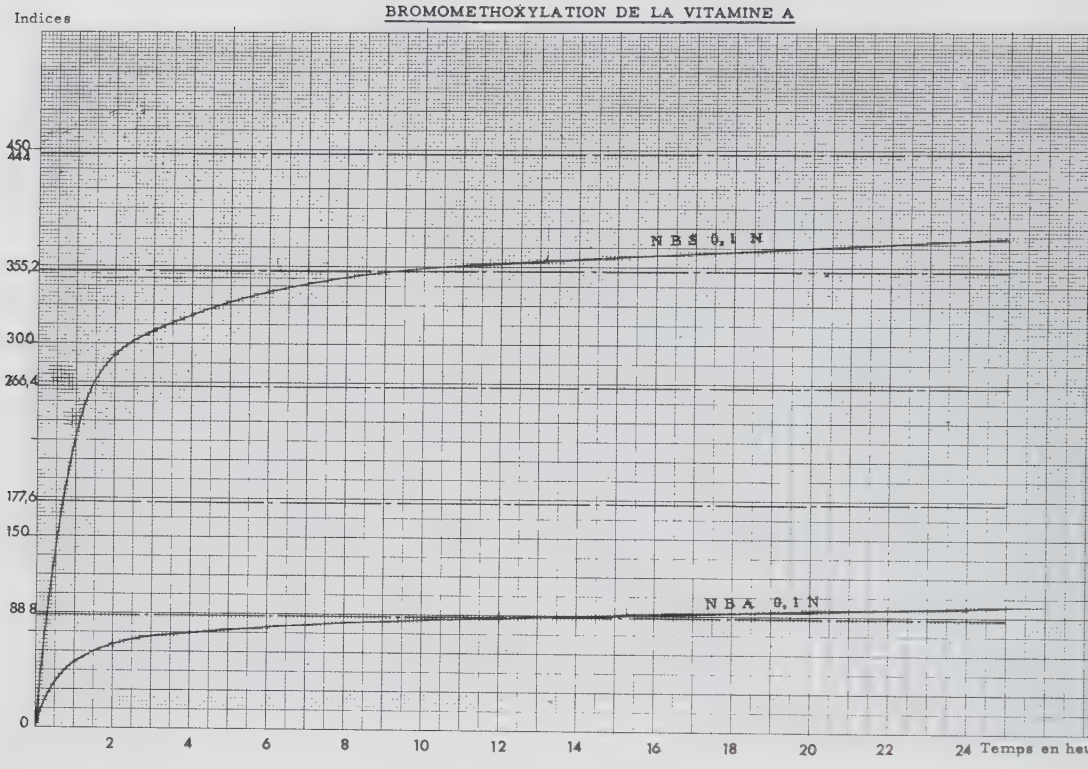
BROMOMETHOXYLATION DU CYCLOHEXADIENE-1, 3

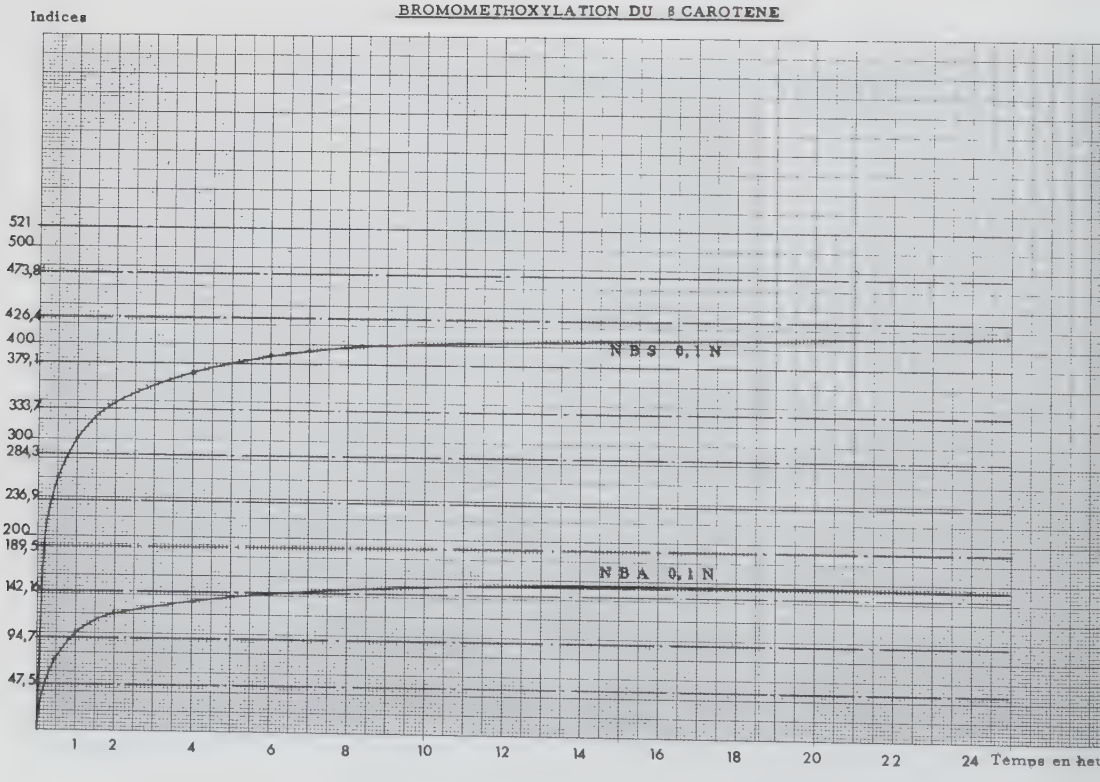


ices

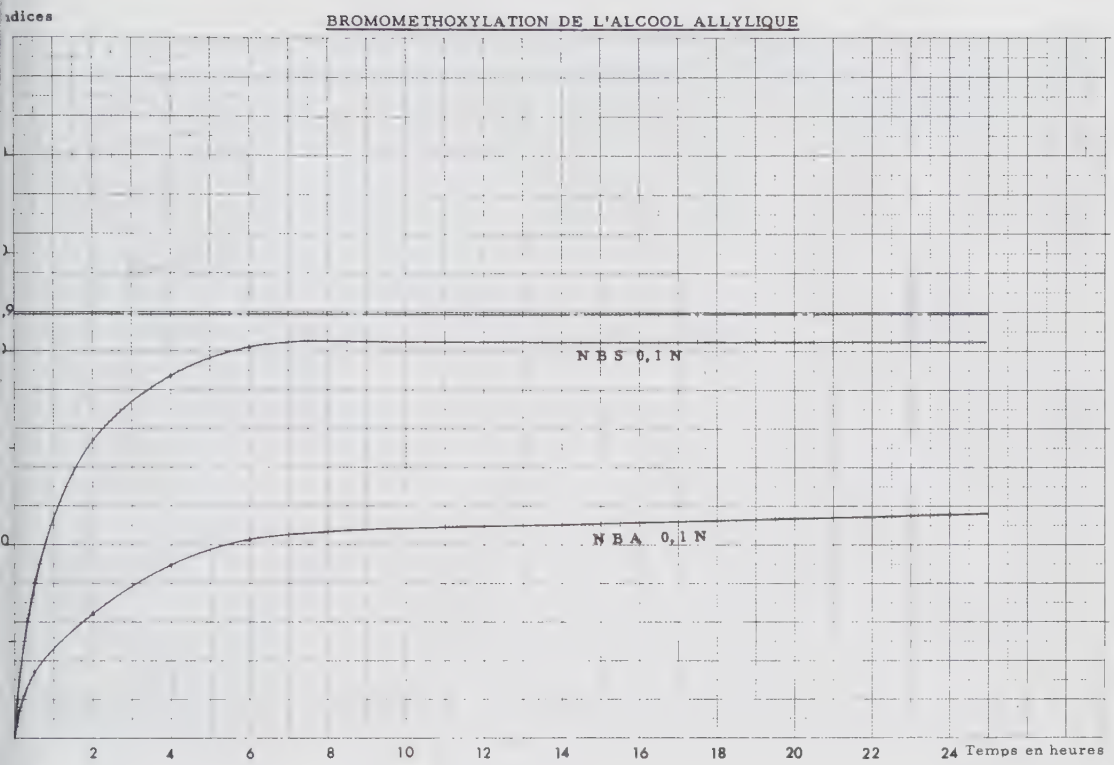
BROMOMETHOXYLATION DU CYCLOHEPTATRIENE

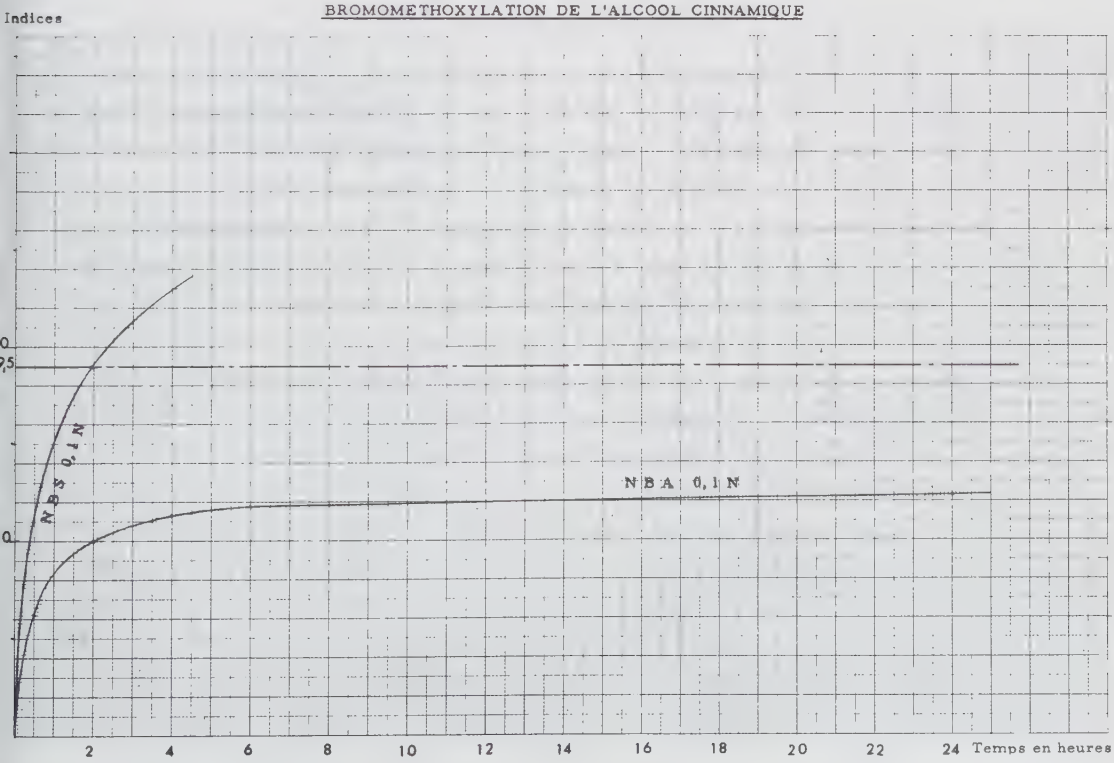


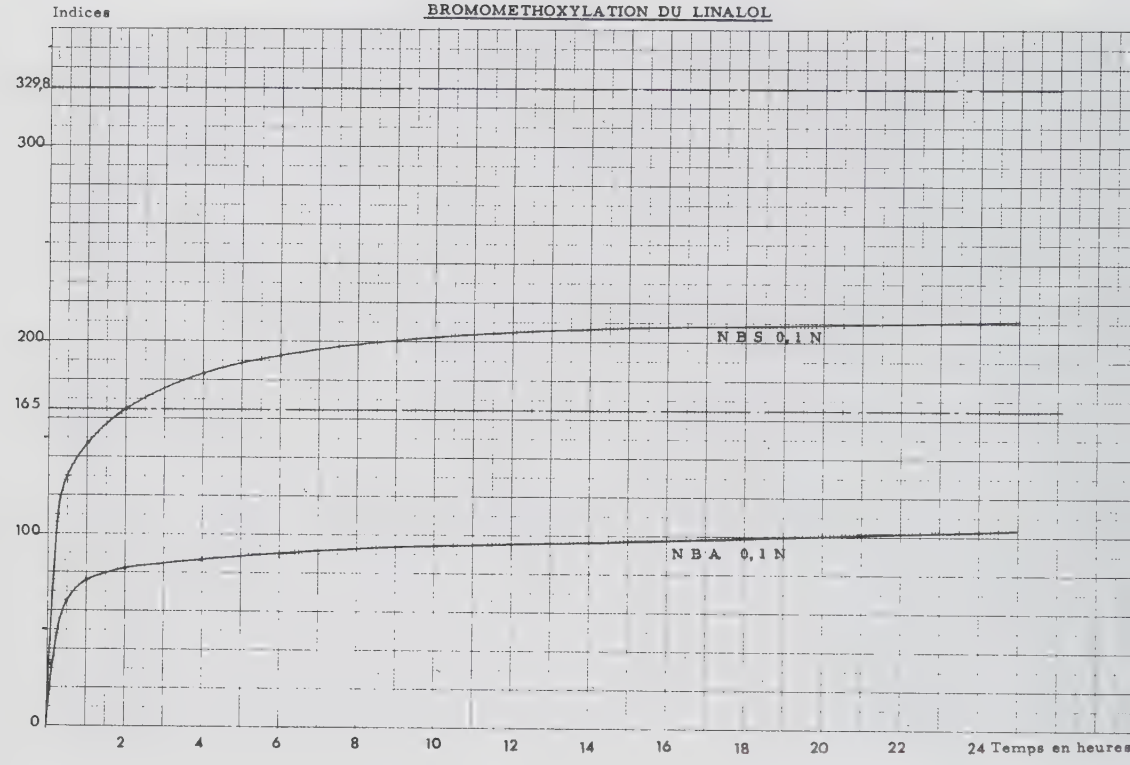

Indices
BROMOMETHOXYLATION DE LA VITAMINE A
450
444
355,2
300
266,4
177,6
150
88,8
0
NBS 0,1 N
NBA 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heu

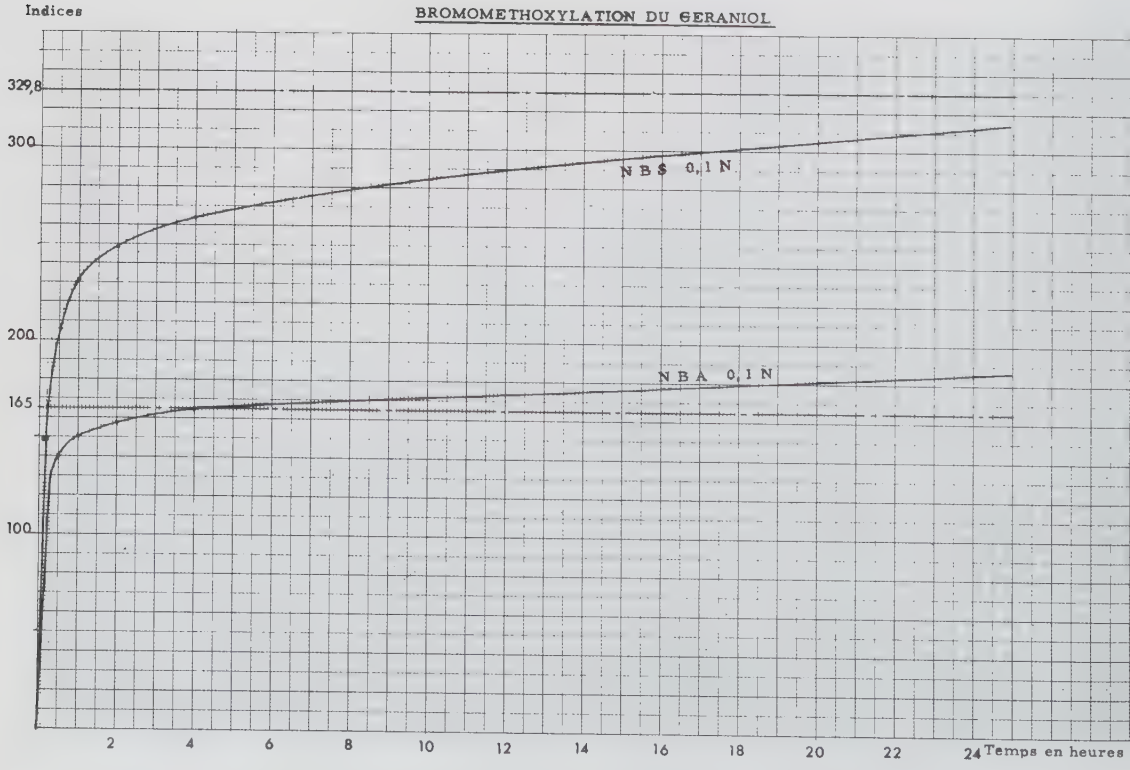

Indices
BROMOMETHOXYLATION DU β CAROTENE
521
500
473,8
426,4
400
379,1
333,7
300
284,3
236,9
200
189,5
142,1
94,7
47,5
NBS 0,1 N
NBA 0,1 N
1
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heu

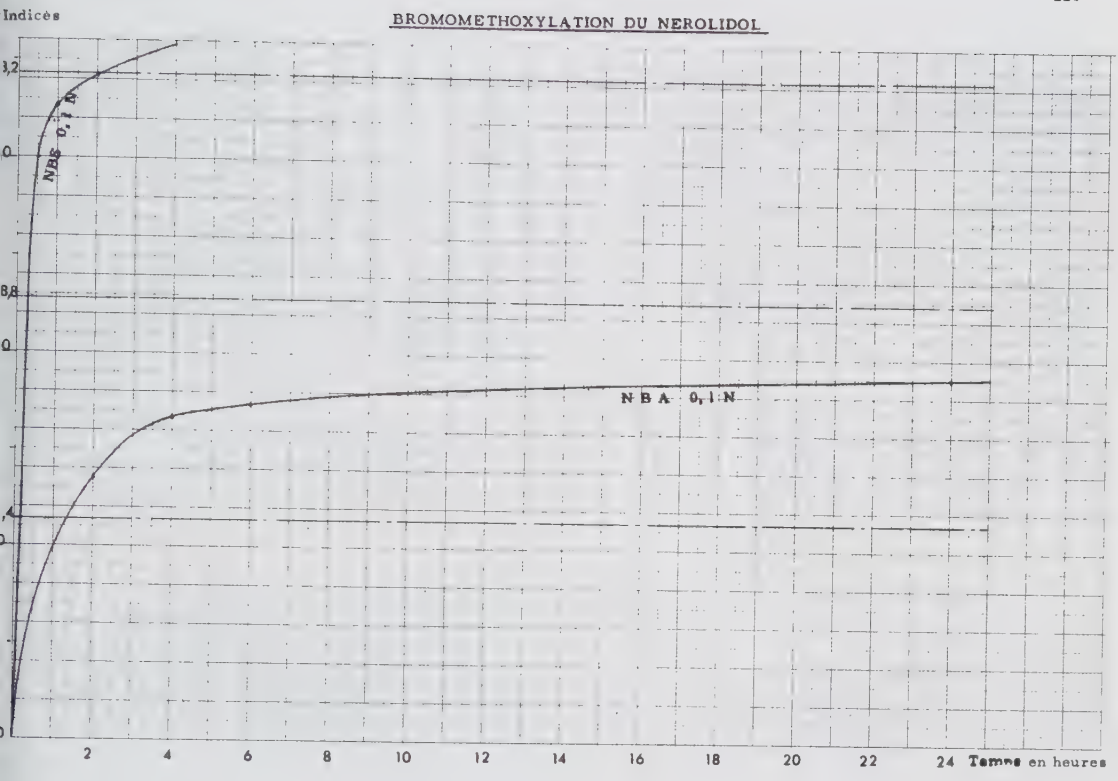
DERIVES FONCTIONNELS α-ETHYLENIQUES

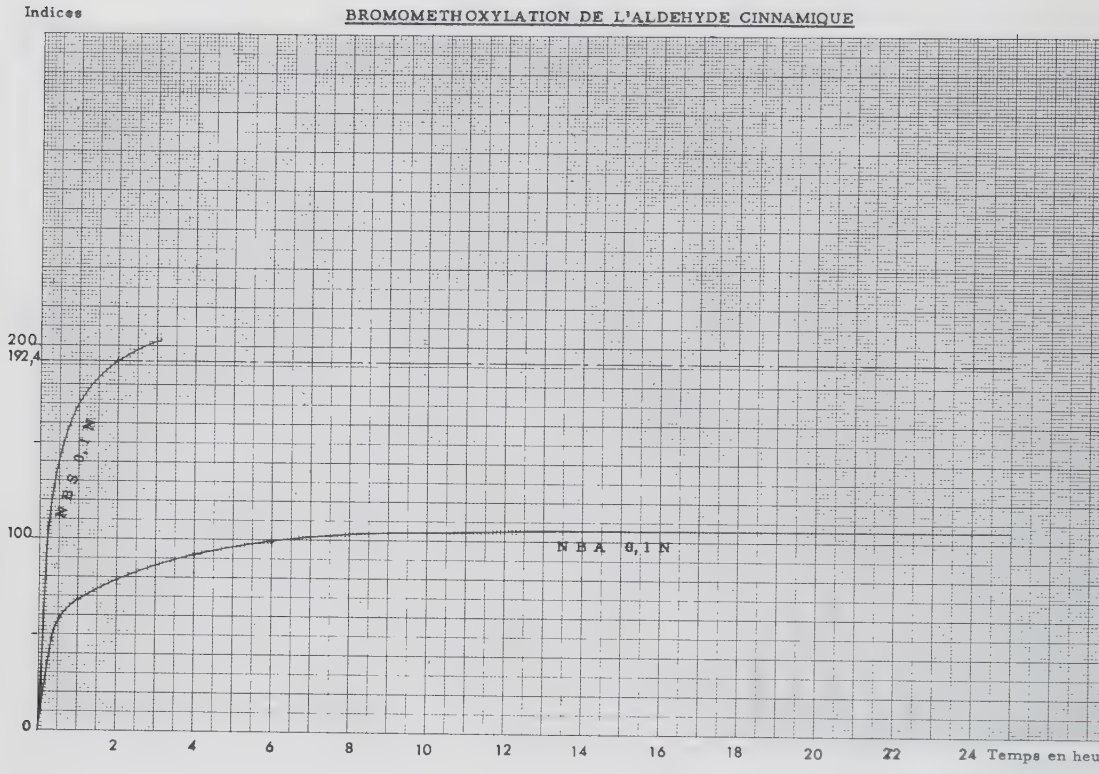

Indices
BROMOMETHOXYLATION DE L'ALCOOL ALLYLIQUE
NBS 0,1 N
NBA 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
Temps en heures

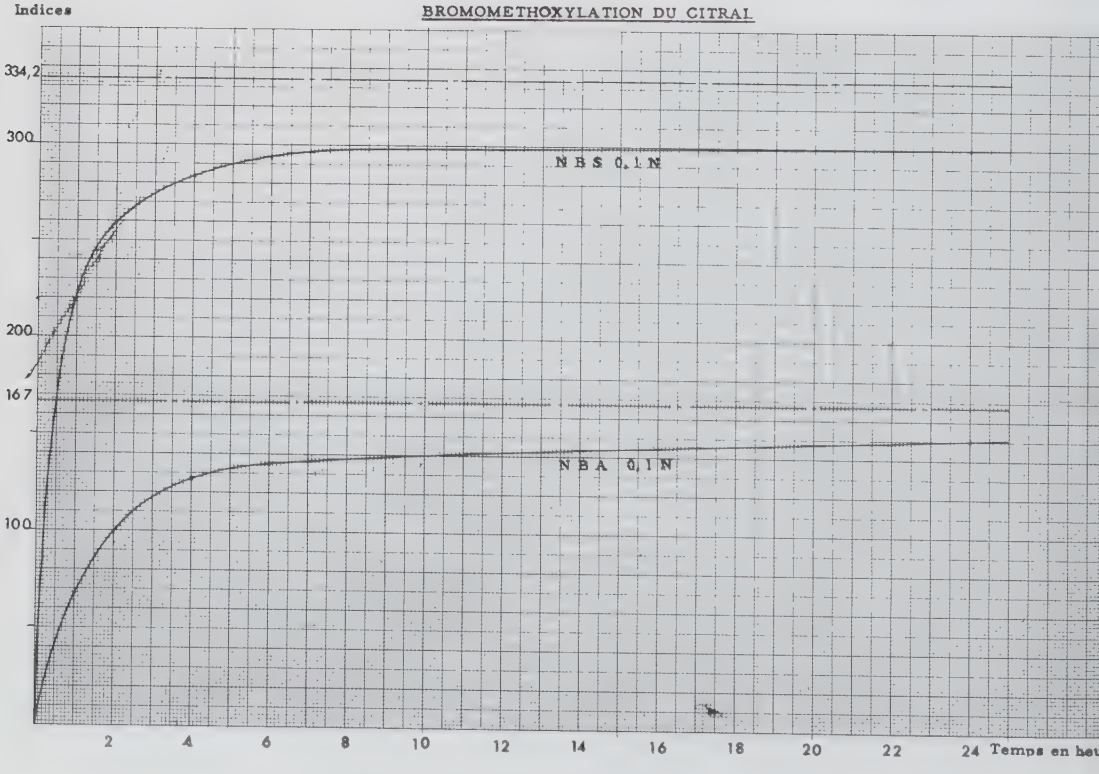

Indices
BROMOMETHOXYLATION DE L'ALCOOL CINNAMIQUE
NBS 0,1 N
NBA 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
Temps en heures


Indices
BROMOMETHOXYLATION DU LINALOL
329,8
300
200
165
100
0
NBS 0,1 N
NBA 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heures


Indices
BROMOMETHOXYLATION DU GERANIOL
329,8
300
200
165
100
NBS 0,1 N
NBA 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heures

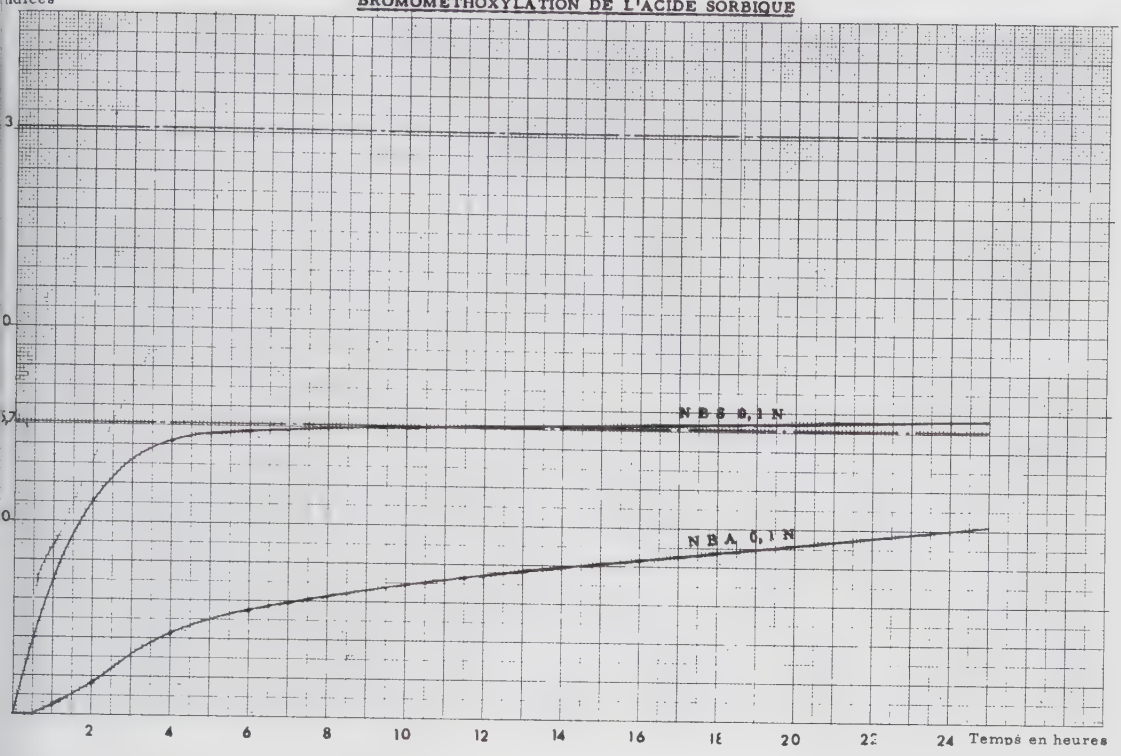

Indices
BROMOMETHOXYLATION DU NEROLIDOL
NBS 0,1 N
NBA 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
Temps en heures


Indices
BROMOMETHOXYLATION DE L'ALDEHYDE CINNAMIQUE
200
192,4
100
0
NBS 0,1 N
NBA 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heu


Indices
BROMOMETHOXYLATION DU CITRAL
334,2
300
200
167
100
NBS 0,1 N
NBA 0,1 N
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 Temps en heu

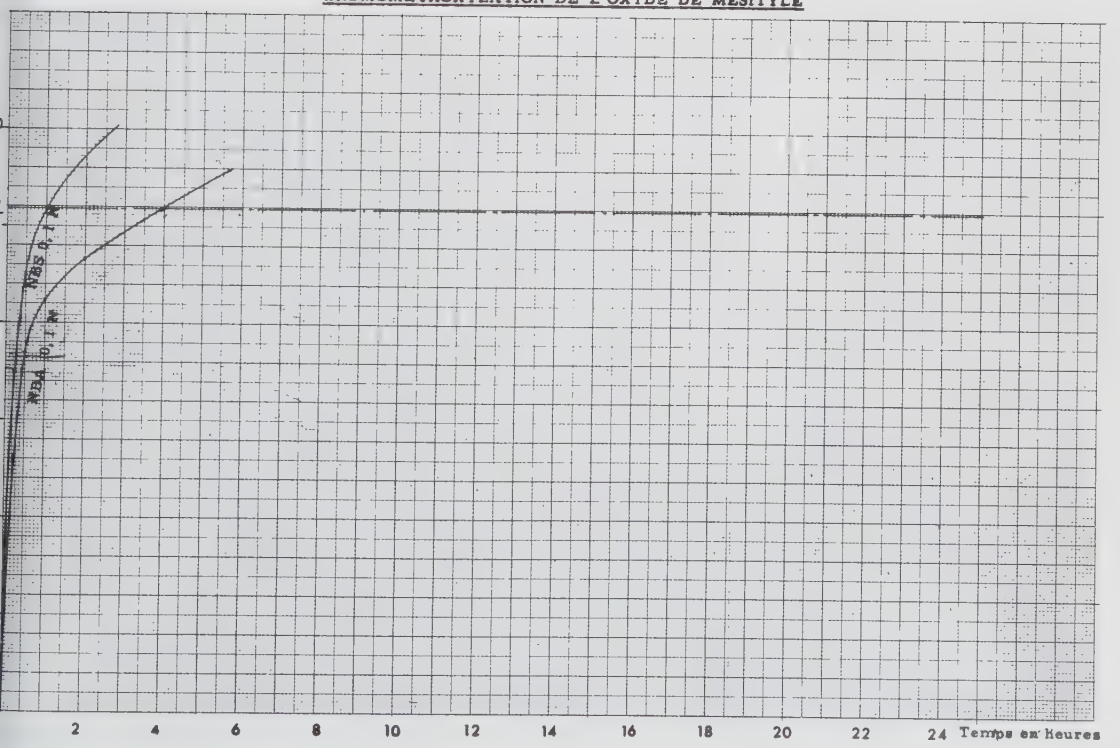
ndices

BROMOMETHOXYLATION DE L'ACIDE SORBIQUE



Indices

BROMOMETHOXYLATION DE L'OXYDE DE MESITYLE



BROMOACETOXYLATION et BROMOMETHOXYLATION AU N B S

(solution 0,1 N, soit 18 g/l)

COMPOSES	Indices théoriques (calculés)	30
I. Monoéthyléniques :		
Amylène	362,8	156
Cyclohexène	309,75	257
α pinène	187,5	273
Styrolène	244,8	25
Indène	218,9	57
Citronellol	162,5	158
Citronellal	164,9	158
Chlorure d'allyle	334,2	0
II. Diènes et Polyènes non conjugués :		
Hexadiène-1,5 (Diallyle)	309,75 - 619,5	196
Limonène	186,75 - 373,5	200
Squalène	61,9 - 123,9 - 185,8 247,8 - 309,75 - 317,7	336
III. Diènes et Polyènes conjugués :		
Isoprène	373,5 - 747	158
Hexadiène-2,4	309,75 - 619,5	292
Cyclopentadiène	384,8 - 769,6	355
Cyclohexadiène-1,3	317,5 - 635	260
Cycloheptatriène	276 - 552,17 - 828,2	228
α phellandrène	186,7 - 373,5	41
Acide abiétique	84,1 - 168,2	203
β carotène	47,5 - 94,7 - 142,16 - 189,5 236,9 - 284,3 - 331,7 - 379,1 426,4 - 473,8 - 521	85
Vitamine A	88,8-177,6-266,4-355,2-444	225
IV. Dérivés fonctionnels α éthyléniques :		
Alcool allylique	437,9	0
Alcool cinnamique	189,5	0
Linalol	164,9 - 329,8	142
Géraniol	164,9 - 329,8	180
Nérolidol	114,4 - 328,8 - 343,2	215
Aldéhyde cinnamique	192,4	0
Citral	167,1 - 334,2	130
Acide maléique	218,9	0
Acide cinnamique	171,6	0
Oxyde de mésityle	259	0
Acide sorbique	226,7 - 453,4	47
Acide muconique	178,8 - 357,7	0

ndices trouvés :					///	Indices trouvés :					
l h	2 h	4 h	6 h	24 h	///	30 mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
66	198	237	248	361	///	136,5	149,2	152,4	155,5	187,3	231,7
92	301	304	306	307	///	288,9	295,2	297,7	301,8	309,5	
79,4	282,5	307,9	320,6	371,4	///	361,9	365,1				
04	119	137	168	205	///	212,7	228,6	243,8			
21	144	158	183	209	///	206,3	212,7	218,9			
62,5					///	162,5					
59	161	163	164		///	164,9					
36	36	51	96	112	///	219	234,9	241,3	247,6	254	288
57	257	260	273	387,8	///	574,6	581	584	590,5	596,9	600
16	231	240	245	300	///	342,9	349,2	361,9	373,5		
39	343	358	371	444	///	371,4	381	412,7	442	480	500
47	281	339	360	387	///	673	711,2	714,3	739,7	747	
01	304	339	358		///	609,6	612,7	615,9	619,5		
68	412	466	533	642	///	644,5	657,2	663,5	669,9	679,4	
73	276	279	282		///	596,9	600	606,4	612,7	615,9	635
34	250	269	282		///	631,8	657,2	660,4	666,7	669	673
81	91	104	121	150	///	206,3	215,9	225,4	228,6	234,9	
09	241	269	282	320	///	200	247,6	282,5	295,2	304,8	390,5
96	102	125	150	200	///	288,9	311	339,7	361,9	393,7	415
38	250	266	282	292	///	254	266,7	282,5	318,5	342,9	381
59	117	130	156	186	///	387,3	393,7	396,8	400	406	409
77	79	87	91	126	///	180,9	184	187,3	189,5		
89	191	192	194	237	///	206,3	209,5	212,7	215,9	219	230
84	238	243	263	310	///	292	298,4	304,8	307,9	311	317,5
61	272	279	292	324	///	300	327	343			
0	61	86	104	186	///	184	187,3	192,4			
84	187	190	196	240	///	273	279,4	282,5	285,7	292	311
0	0	0	0	0	///	9,5	15,8	25,4	76,2	114,3	133,3
65	93	124	150	171	///	152,4	158,9	161,9	171,4		
0	93	125	153	160	///	225,4	259				
60	60	66	73	80	///	242,8	257	258,7	261,9	263	280
0	0	0	0	0	///	66,6	88,9	139,7	196,8		

BROMOACETOXYLATION et BROMOMETHOXYLATION AU N B A

(solution 0,1 N, soit 13,8 g/l)

COMPOSES	Indices théoriques (calculés)	30
I. Monoéthyléniques :		
Amylène	*362,8*	117
Cyclohexène	*309,75*	177
α pinène	*187,5*	177
Styrolène	*244,8*	127
Indène	*218,9*	139
Citronellol	*162,5*	162
Citronellal	*164,9*	127
Chlorure d'allyle	*334,2*	114
II. Diènes et Polyènes non conjugués :		
Hexadiène-1,5 (Diallyle)	*309,75 - 619,5*	184
Limonène	*186,75 - 373,5*	355
Squalène	*61,9 - 123,9 - 185,8 247,8 - 309,75 - 317,7*	263
III. Diènes et Polyènes conjugués :		
Isoprène	*373,5 - 747*	225
Hexadiène-2,4	*309,75 - 619,5*	263
Cyclopentadiène	*384,8 - 769,6*	307
Cyclohexadiène	*317,5 - 635*	292
Cycloheptatriène	*276 - 552,17 - 828,2*	234
α phellandrène	*186,7 - 373,5*	117
Acide abiétique	*84,1 - 168,2*	168
β carotène	*47,5 - 94,7 - 142,16 - 189,5 236,9 - 284,3 - 331,7 - 379,1 426,4 - 473,8 - 521*	152
Vitamine A	*88,8-177,6-266,4-355,2-444*	212
IV. Dérivés fonctionnels α éthyléniques :		
Alcool allylique	*437,9*	155
Alcool cinnamique	*189,5*	89
Linalol	*164,9 - 329,8*	139
Géraniol	*164,9 - 329,8*	200
Nérolidol	*114,4 - 328,8 - 343,2*	231
Aldéhyde cinnamique	*192,4*	69
Citral	*167,1 - 334,2*	142
Acide maléique	*218,9*	3
Acide cinnamique	*171,6*	63
Oxyde de mésityle	*259*	107
Acide sorbique	*226,7 - 453,4*	53
Acide muconique	*178,8 - 357,7*	0

ndices trouvés						Indices trouvés					
h	2 h	4 h	6 h	24h		30 mn	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
3	139	149	159	162		41,2	44,4	47,6	50,8	53,9	57,15
5	250	280	309			107	111	117,4	149	161	174
4	311	355	395	430		215,9	219				
8	231	244				111	114,3	117,4	127	136,5	
4	209	219				184	187,3	190,5	215,9	218,9	
						28,5	60	63,5	66,6	73	79
5						47	47	47	53	63	69
1	238	317	334			0	0	0	28	53	
1,3	361,9	546	619,5			15,8	22,2	25,4	31,75	57,15	82,5
5	373					139,7	146	149,2	152,4	155,5	158,7
7	422	468	527	557		215,9	219	222,2	225,4	228,6	241,3
7,5	520,6	747				120	190,5	209,8	225,4	238	333
5	549	619				212	254	304,8	314	330	350
9	600	680	682	720		254	295	317	330	336	352
9	492	533	561	584		174,6	212,7	250,8	273	279	317
9	492	565	593	638		228,6	273	288,9	304,8	317,5	361,9
3	136	139	149	168		168	184	196	222	234	269
4	215	266	272	292		0	0	0	9,5	12,7	25,4
8	180	193	206	244		95	115	120	135	140	150
4	250	263	292	355		82,5	88,9	95,2	101,6	107,9	127
1	241	346	428	438		76,2	92	139,7	171,4	222,2	228,6
3	140	189				63,5	66,6	101,6	114,3	117,4	120,6
7	206	212	215	222		73	76,2	82,5	85,7	88,9	101,6
4	330					139,7	142,8	146	149,2	158,7	165
4	343					152,4	158,7	165	171,4	174,6	190,5
3	136	149	171	192		60,3	66,6	79,3	92	101,6	107,9
0	247	295	320	334		107,9	111	114,3	127	139,7	160
3	3	6	9	12		0	0	0	0	0	0
1	146	171				0	0	0	0	0	0
	259					184	212,7	235	259		
5	165	227	252	263		0	12	82	122	130	150
3	6	9	12	15		0	0	0	0	0	0

Aux mêmes concentrations, la réactivité du N B A est bien supérieure à celle du N B S en présence d'acide acétique ; c'est le contraire en milieu méthanolique . Il s'agit d'une "supériorité croisée" des deux réactifs dans les deux solvants .

Solvant	N B S	N B A
acide acétique (bromoacétoxylation)	-	+
méthanol (bromométhoxylation)	+	-

EN CONCLUSION :

- Le NBS est le meilleur réactif bromométhoxylant
- Le NBA est le meilleur réactif bromoacétoxylant .

CINQUIEME PARTIE

ETUDE DE QUELQUES DERIVES

BROMOACETOXYLES ET BROMOMETHOXYLES

Nos résultats précédemment exposés nous ont montré que la bromoacétoxylation est facilement réalisée avec le NBA et la bromométhoxylation avec le NBS .

Nous avons préparé un certain nombre de dérivés par action, sur les éthyléniques, du NBA en milieu acétique et du NBS en milieu méthanolique . Nous décrirons d'abord leur mode de préparation, puis nous envisagerons leur analyse et leurs spectres d'absorption dans l'infra-rouge .

CHAPITRE I
PREPARATION ET ANALYSE

I - PREPARATION

L'Ethylénique frafchement distillé est laissé en contact pendant 24 h, dans un flacon coloré de 1 l. bouchant à l'émeri, à l'obscurité, avec le réactif (solution acétique de NBA ou solution méthanolique de NBS) dont l'excès est identique à celui qui est mis en œuvre pour la mesure des indices de non-saturation .

L'excès de réactif est détruit par 100 ml d'une solution aqueuse à 10 % d'iodure de potassium . Le mélange est alors décoloré avec 300 ml environ de solution aqueuse de thiosulfate de sodium 0, 1 N .

La séparation des dérivés étant difficile, il est préférable de les extraire par agitation avec trois fois 150 ml d'éther environ . La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre pendant 48 h. Après distillation sous pression réduite, le résidu est constitué par un liquide visqueux, huileux, de couleur allant du jaune au brun foncé, doué d'une odeur piquante prononcée .

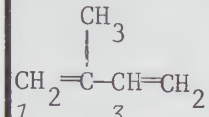
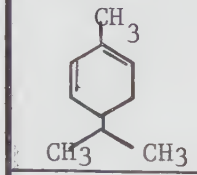
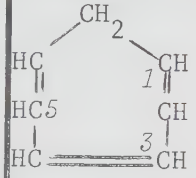
II - ANALYSE (x)

L'analyse comporte le dosage du carbone et le dosage du brome . Elle a été effectuée au Service Central de Microanalyse (CNRS) à Montpellier .

Malgré un contact prolongé avec le sulfate de sodium anhydre, les dérivés que nous avons obtenus ne sont jamais complètement débarrassés de l'eau qu'ils ont retenue (ils ont en effet été agités avec des solutions aqueuses d'iodure de potassium et de thiosulfate de sodium) et ils restent toujours légèrement louches .

Les dosages des deux éléments (carbone et brome) sont par suite déficitaires . C'est pourquoi nous indiquerons dans chaque cas la valeur du rapport $\frac{\text{carbone}}{\text{brome}}$.

(x) *Nous tenons à remercier le Service Central de Microanalyse de Montpellier pour avoir bien voulu effectuer pour nous cette analyse.*

Ethyléniques étudiés	Dérivés formés	carbone p. 100		brome p. 100		carbone / brome	
		calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé
2g d'Isoprène 	4,5g Bromoacétoxyméthylbutène $C_5H_8(OCOCH_3)Br$	40,57	35,35	38,64	41,58	1,04	0,85
	Dibromodiacétoxyméthylbutane $C_5H_8(OCOCH_3)_2Br_2$	31,21		46,24		0,67	
3g d'αphellandrène 	6 g Bromoacétoxyparamenthène I $C_{10}H_{16}(OCOCH_3)Br$	52,36	36,35	29,09	35,24	1,83	1,03
	Dibromodiacétoxyparamenthane $C_{10}H_{16}(OCOCH_3)_2Br_2$	40,57		38,64		1,05	
2g de cyclopentadiène-1,3	4,8g Bromoacétoxycyclopentène $C_5H_6(OCOCH_3)Br$	40,97	33,09	39,02	38,92	1,04	0,85
	Dibromodiacétoxycyclopentane $C_5H_6(OCOCH_3)_2Br_2$	31,39		46,51		0,67	
2g de cycloheptatriène-1,3,5 	5 g Bromoacétoxycycloheptadiène $C_7H_8(OCOCH_3)Br$	46,75	33,47	34,63	37,20	1,34	0,90
	Dibromodiacétoxycycloheptène $C_7H_8(OCOCH_3)_2Br_2$	35,67		43,24		0,82	
	Tribromotriacétoxycycloheptane $C_7H_8(OCOCH_3)_3Br_3$	30,64		47,15		0,64	

CONCLUSION :

Le tableau de la page 239 rend compte de la teneur en carbone, en brome et du rapport $\frac{\text{carbone}}{\text{brome}}$.

Ces résultats, comparés aux valeurs théoriques correspondant à chacun des dérivés dont la formation est possible, nous montrent que le carbone et le brome sont déficitaires.

Nous avons donc isolé des mélanges :

- mélange du dérivé saturé et du dérivé monoéthylénique dans le cas des diènes (isoprène, αphellandrène, cyclopentadiène).
- mélange du dérivé diéthylénique et du dérivé monoéthylénique pour le cycloheptatriène-1, 3, 5.

Ces résultats analytiques sont en accord avec les spectres d'absorption dans l'infra-rouge.

CHAPITRE II

SPECTRES D'ABSORPTION DANS L'INFRA-ROUGE

Nous avons déterminé les spectres d'absorption dans l'infra-rouge des dérivés que nous avons isolés.

I - TECHNIQUE :

Nous avons utilisé un spectromètre Perkin Elmer 457(x). La méthode employée est celle des plaques de chlorure de sodium (NaCl est transparent à l'infra-rouge) préalablement nettoyées au tétrachlorure de carbone (CCl_4 n'absorbe pas dans l'infra-rouge).

Une petite goutte du liquide à analyser est déposée sur une des plaques, puis est recouverte de la deuxième plaque; le tout est placé sur le trajet du faisceau de l'appareil.

II - ETUDE DES SPECTRES OBTENUS :

Les molécules des dérivés à étudier étant en solution, les absorptions enregistrées correspondent à des vibrations dans ces molécules. Ces vibrations sont de deux sortes :

1°- Les vibrations de valence ou d'élongation qui portent sur les liaisons

$$H - O$$
$$C = O$$
$$C - O - C$$
$$C = C$$

(x) *Nous remercions Monsieur le Professeur FRAINNET qui a bien voulu nous accueillir dans son Laboratoire de l'Université de Bordeaux I, et Monsieur PAUL (Assistant) qui nous a guidé dans nos recherches expérimentales.*

2°- Les vibrations de déformation d'angle correspondant à différents mouvements des atomes hors de la direction de liaison :

mouvements de balancement (wagging)
mouvements de torsion (twisting)

nous observons sur ces spectres :

a) Pour les dérivés bromoacétoxylés :

1- une bande vers 1700 - 1745 cm^{-1} due à la vibration de valence de C = O

2- une bande vers 1050 - 1100 cm^{-1} due au vibrateur triatomique C − O − C du groupement acétoxyle $O=C-O-CH_3$

3- un ensemble de bandes vers 2830 cm^{-1} caractéristiques des vibrations de valence du groupement méthyle de $OCOCH_3$. et un ensemble de bandes vers 1370 - 1450 cm^{-1} dues aux vibrations de déformation de C − H de ce groupe méthyle (de $OCOCH_3$).

4- une bande vers 765 - 850 cm^{-1} due à la vibration de valence de $-\overset{|}{C}-Br$.

b) Pour les dérivés bromométhoxylés :

1- une bande vers 1025 - 1050 cm^{-1} due au vibrateur triatomique C − O − C du groupement $-\overset{|}{C}-OCH_3$

2- un ensemble de bandes vers 2830 cm^{-1} et vers 1300 - 1400 cm^{-1} dues aux vibrations de déformation d'angle de C − H du groupe CH_3 .

3- une bande vers 765 - 870 cm^{-1} due à la vibration de valence de $-\overset{|}{C}-Br$.

Ces résultats sont en accord avec l'existence de dérivés bromoacétoxylés dans le premier cas, bromométhoxylés dans le deuxième cas; mais il apparaît d'autres bandes, preuve des impuretés accompagnant les dérivés que nous avons isolés.

1- Une large bande dans la région 3400-3500 cm^{-1} due à l'hydroxyle O−H et montrant la présence d'eau de rétention.
Nous avons déjà signalé que, malgré le séchage sur sulfate

de sodium anhydre, il nous a été impossible de deshydrater totalement les dérivés d'addition.

2- Une bande faible, mais assez nette, dans la région 1600-1670 cm^{-1} caractéristique de la double liaison, traduisant la présence de dérivés éthyléniques n'ayant pas réagi.

Nous avons donc isolé des mélanges de dérivés bromoacétoxylés ou bromométhoxylés d'une part, et de dérivés non saturés,d'autre part.

CHAPITRE III

ETUDE DES DERIVES BROMOACETOXYLES

I - PREPARATION

Les quantités de carbures et de réactifs sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

carbures étudiés	prises d'essai des carbures	prises d'essai du réactif (solution de NBA dans l'acide acétique)
Isoprène	2 g	300 ml de solution 0,2 N
α phellandrène	3 g	125 ml de solution 0,4 N
cyclopentadiène 1,3	2 g	163 ml de solution 0,2 N
cycloheptatriène 1,3,5	2 g	180 ml de solution 0,4 N

Les dérivés obtenus présentent les indices de réfraction suivants :

- Dérivé de l'Isoprène $N_D^{20} = 1,397$
- Dérivé de l' α phellandrène $N_D^{20} = 1,400$
- Dérivé du cyclopentadiène $N_D^{20} = 1,386$
- Dérivé du cycloheptatriène 1, 3, 5 $N_D^{20} = 1,443$

Nous remercions également Messieurs FOURTILLAN et DUPIN, Assistants au Laboratoire de Chimie organique (Université de Bordeaux II), pour les conseils qu'ils ont bien voulu nous donner.

CHAPITRE IV
ETUDE DES DERIVES BROMOMETHOXYLES

I - PREPARATION

Les quantités de carbures et de réactifs sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

carbures étudiés	prises d'essai de carbures	prises d'essai du réactif (solution de NBS dans le méthanol acidifié à H_2SO_4
Isoprène	2 g	300 ml de solution 0,2 N
α phellandrène	3 g	225 ml de solution 0,4 N
cyclopentadiène 1,3	2 g	300 ml de solution 0,2 N
cycloheptatriène 1,3,5	2 g	180 ml de solution 0,4 N

Les dérivés obtenus présentent les indices de réfraction suivants :

- Dérivé de l'Isoprène $N_D^{20} = 1,470$
- Dérivé de l' α phellandrène $N_D^{20} = 1,503$
- Dérivé du cyclopentadiène 1,3 $N_D^{20} = 1,495$
- Dérivé du cycloheptatriène 1,3,5 $N_D^{20} = 1,487$

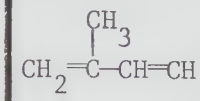
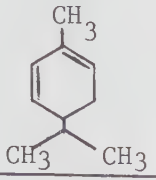
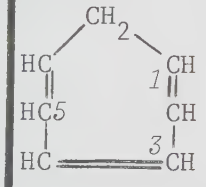
II - ANALYSE

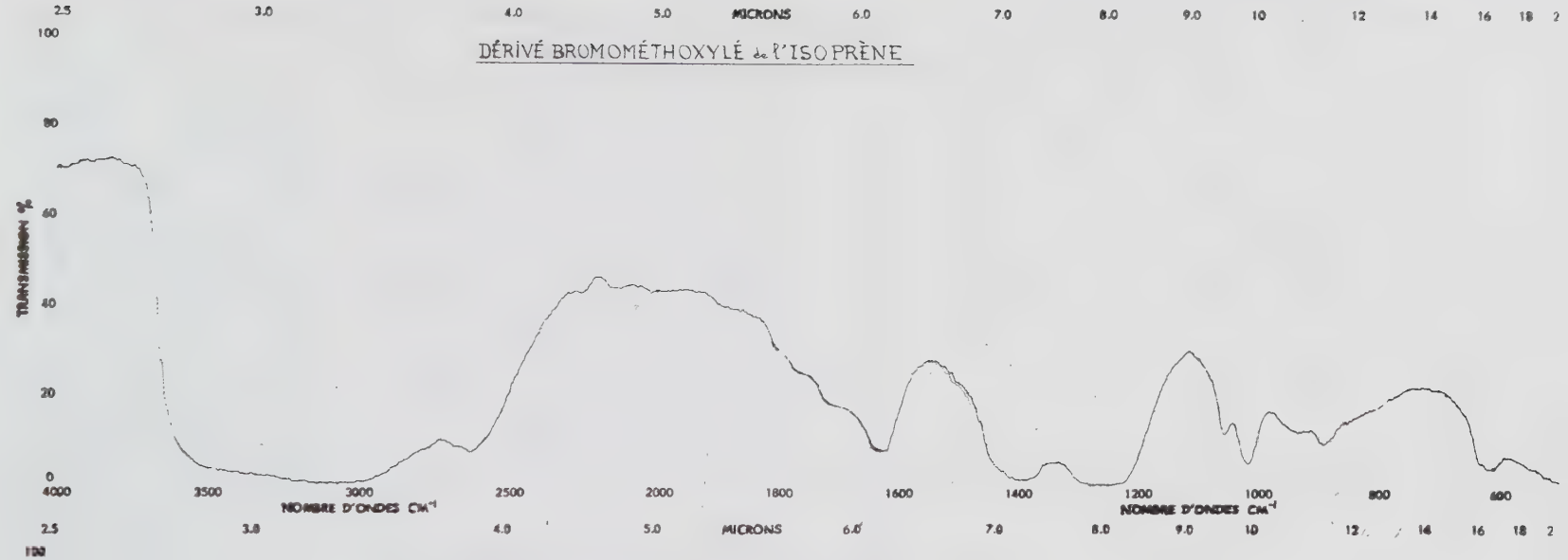
Le tableau p. 247 rend compte de la teneur en carbone, de la teneur en brome et du rapport $\frac{\text{carbone}}{\text{brome}}$

Ces résultats sont comparés avec les valeurs théoriques correspondant à chacun des dérivés dont la formation est possible . Ils nous montrent que nous n'obtenons jamais de produits purs, mais des mélanges :

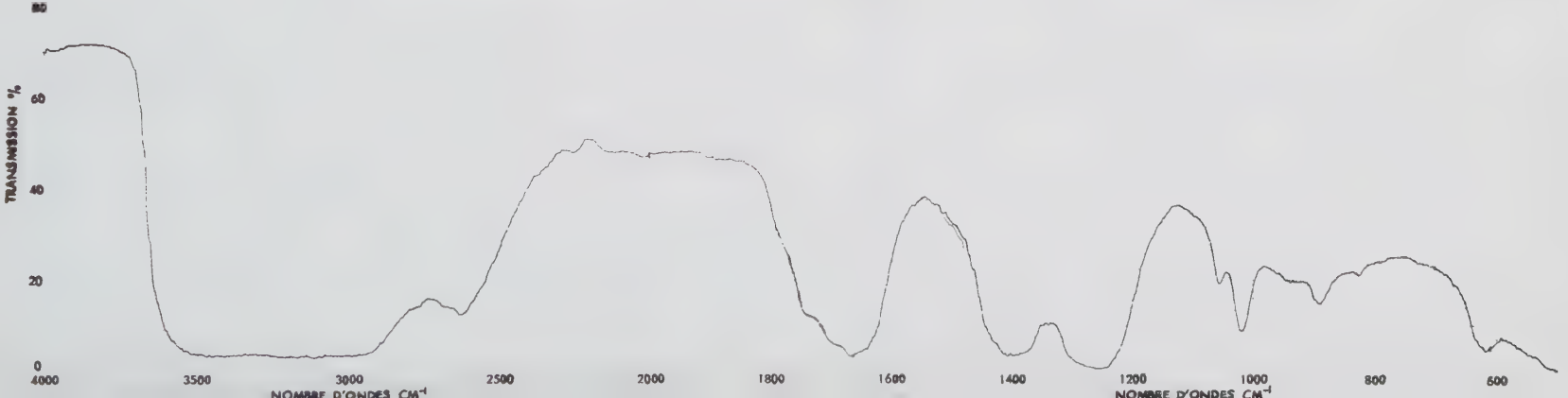
- mélange du dérivé saturé et du dérivé monoéthylénique pour les dienes conjugués ,
- mélanges de dérivés diéthylénique et monoéthylénique pour le cycloheptatriène .

Ils sont en accord avec les spectres d'absorption dans l'infra-rouge .

Ethyléniques étudiés	Dérivés formés	carbone p. 100		brome p. 100		carbone / brome	
		calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé
2g d'Isoprène 	2,7g Bromométhoxyméthylbutène $C_5H_8(OCH_3)Br$	40,22	32,66	44,69	43,66	0,89	0,74
	Dibromodiméthoxyméthylbutane $C_5H_8(OCH_3)_2Br_2$	28,96		55,17		0,52	
3g d'αphellandrène 	3,3g Bromométhoxyparamenthène I $C_{10}H_{16}(OCH_3)Br$	53,44	41,35	32,38	31,09	1,65	1,33
	Dibromodiméthoxyparamenthane I $C_{10}H_{16}(OCH_3)_2Br_2$	40,22		44,69		0,89	
2g de cyclopentadiène-1,3	3,7g Bromométhoxycyclopentène $C_5H_6(OCH_3)Br$	40,60	32,88	45,20	44,83	0,89	0,73
	Dibromodiméthoxycyclopentane $C_5H_6(OCH_3)_2Br_2$	29,16		55,55		0,52	
Cycloheptatriène-1,3,5 	4,2g Bromométhoxycycloheptadiène $C_7H_8(OCH_3)Br$	47,29	31,68	39,40	43,11	1,22	0,73
	Dibromodiméthoxycycloheptène $C_7H_8(OCH_3)_2Br_2$	34,20		50,95		0,67	
	Tribromotriméthoxycycloheptane $C_7H_8(OCH_3)_3Br_3$	28,23		56,47		0,50	

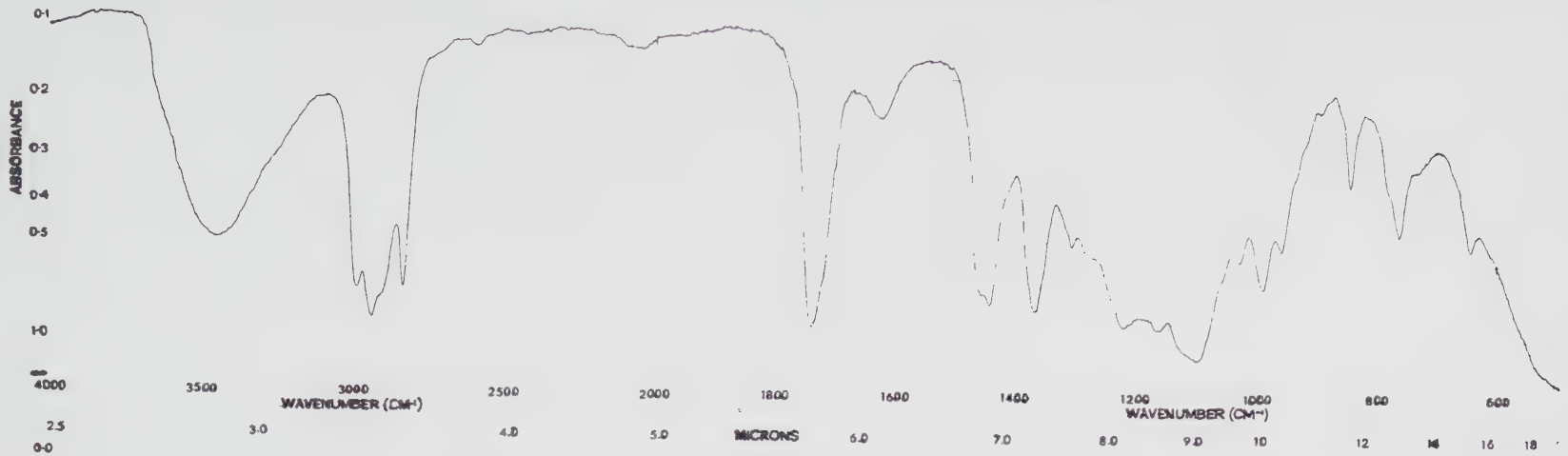


DÉRIVÉ BROMOMÉTHOXYLÉ de l'ISOPRÈNE

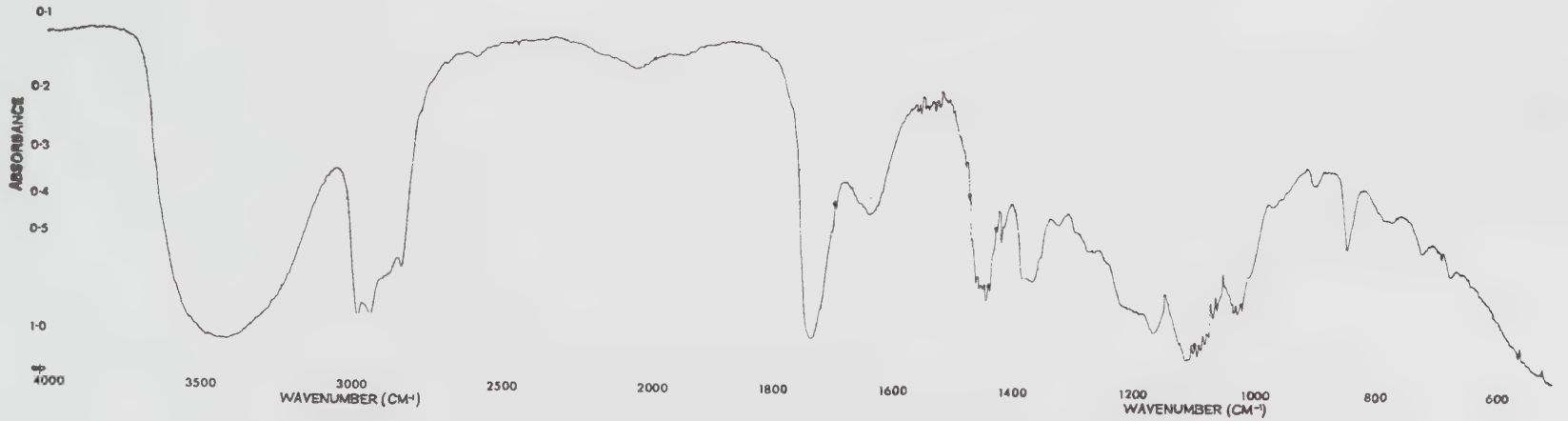


DÉRIVÉ BROMOMÉTHOXYLÉ de l'α PHELLANDRÈNE

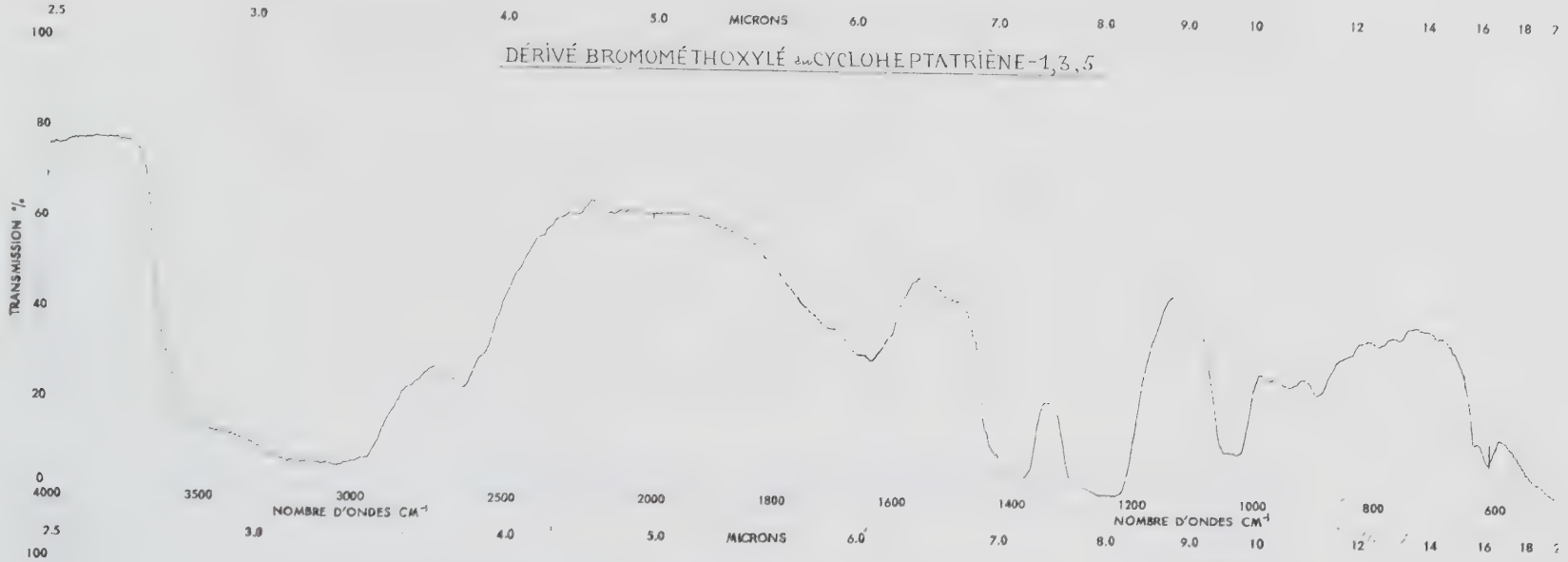
DÉRIVÉ BROMOACÉTOXYLÉ du CYCLOPENTADIÈNE-1,3



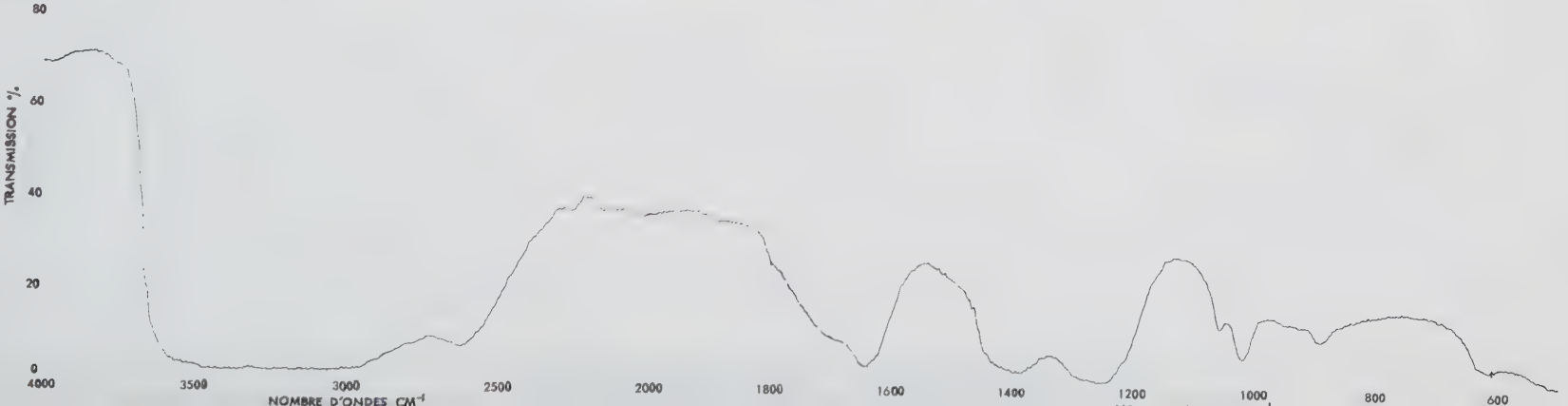
DÉRIVÉ BROMOACÉTOXYLÉ du CYCLOHEPTATRIÈNE-1,3,5



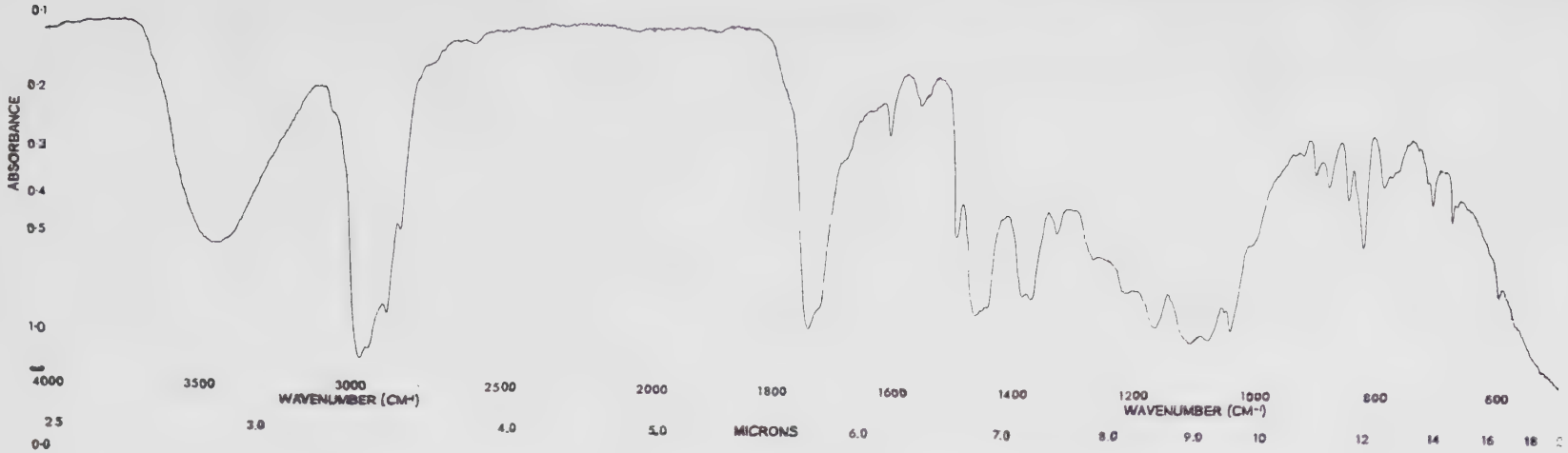
DÉRIVÉ BROMOMÉTHOXYLÉ du CYCLOHEPTATRIÈNE-1,3,5



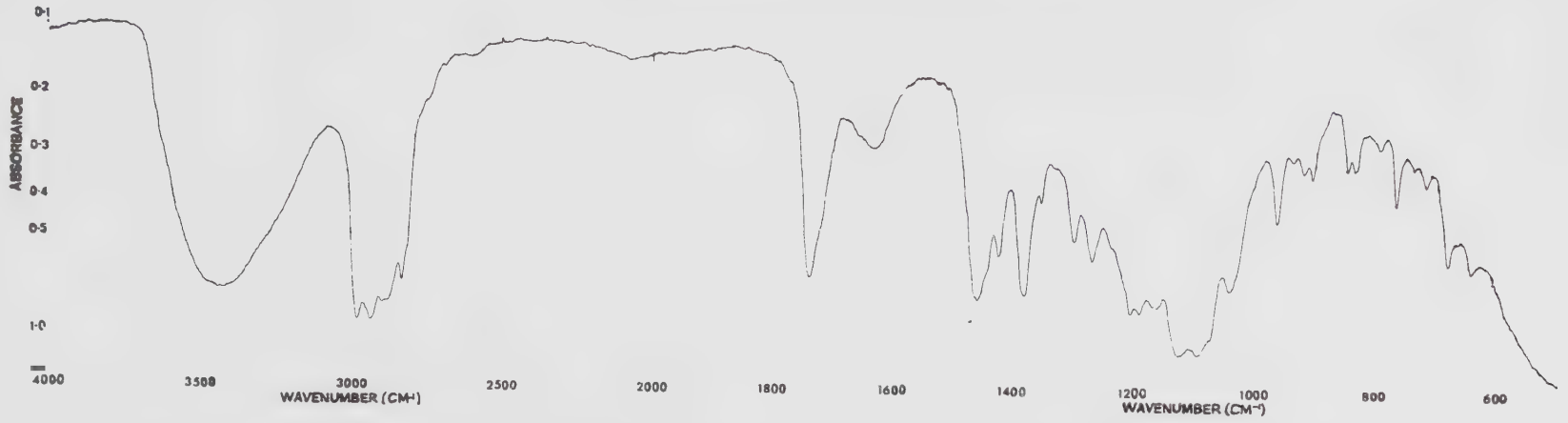
DÉRIVÉ BROMOMÉTHOXYLÉ du CYCLOPENTADIÈNE-1,3



DÉRIVÉ BROMOACÉTOXYLÉ de l'α PHELLANDRÈNE



DÉRIVÉ BROMOACÉTOXYLÉ de l'ISOPRÈNE



CONCLUSION

Par action sur les éthyléniques, le N bromo-succinimide (N B S) et le N bromoacétamide (N B A) conduisent suivant les conditions, en présence de tétra-chlorure de carbone ou de chloroforme, à des dérivés bro-més substitués en position allylique ou à des dérivés d'ad-dition dibromés vicinaux .

En solution dans un solvant polaire hydroxylé à hydrogène mobile, ils sont générateurs de cation brome capable d'attaquer la double liaison avec fixation simulta-née d'un groupement fourni par le solvant : acétyle pour l'acide acétique, méthoxyle pour le méthanol .

Ce sont les réactions de Bromoacétoxylation et de Bromométhoxylation avec le N B S et le N B A qui ont retenu notre attention .

Après avoir rappelé les mécanismes réaction-nels, la préparation des réactifs, les méthodes de mesure de la non-saturation, nous avons précisé la stabilité des solutions acétiques et méthanoliques de N B S et N B A , ces dernières étant moins stables et plus sensibles à l'ac-tion de la lumière solaire .

Notre étude a porté sur les composés suivants :

- 5 carbures monoéthyléniques
- 3 dérivés monoéthyléniques à fonctions éloignées
- 3 polyènes non conjugués
- 9 polyènes conjugués
- 12 dérivés éthyléniques α - fonctionnels
- 6 acides gras monoéthyléniques
- 1 acide gras diéthylénique
- 3 acides gras triéthyléniques
- 7 huiles végétales européennes
- 6 huiles végétales africaines
- 2 huiles de foie de poissons .

En présence d'acide acétique, le N B A est plus réactif que le N B S et permet, seul, la plupart du temps, une saturation totale de la ou des doubles liaisons conjuguées ou non .

En présence de méthanol au contraire, le N B S est nettement plus réactif que le N B A Lui seul conduit à une fixation totale .

- En aucun cas les réactions d'addition ne sont gênées par les fonctions, qu'elles soient éloignées ou en α de la double liaison . Cependant , l'acide muconique qui possède deux doubles liaisons conjuguées et deux carboxyles en α par rapport à chacune d'elles, ne réagit avec aucun des deux réactifs, quel que soit le solvant .

- Les indices de non-saturation des corps gras fournis par le N B A en milieu acétique, ou par le N B S en milieu méthanolique sont comparables à ceux qui sont communément admis . La Bromoacétoxylation par le N B S et la Bromométhoxylation par le N B A conduisent au contraire à des indices déficitaires .

- Pour certains composés, une substitution peut intervenir en même temps que l'addition : α-pinène, squalène, acide abiétique .

- Dans le domaine analytique, la Bromoacétoxylation au N B A et la Bromométhoxylation au N B S sont valables pour la mesure de la non-saturation en série éthylénique, au même titre que les réactifs classiques, en particulier le chlorure d'iode, le bromure d'iode, le thiocyanogène ; le thiocyanate d'iode . Elles présentent un certain nombre d'avantages : stabilité des réactifs, facilité des mesures, rapidité de la réaction d'addition, absence, dans la presque totalité des cas, de réactions de substitution . Elles peuvent être appliquées aux corps gras d'origine animale ou végétale .

L'étude des dérivés bromoacétoxylés (obtenus avec le N B A) et des dérivés bromométhoxylés (obtenus avec le N B S) de l'Isoprène, de l' α phellandrène, du cyclopentadiène, nous a montré que la réaction d'addition conduit à un mélange de dérivés saturés et de dérivés monoéthyléniques ; pour le cycloheptatriène, on obtient un mélange de dérivés di et monoéthylénique , à l'exclusion du dérivé saturé .

B I B L I O G R A P H I E

1. AUWERS et HENIA. - Ann. 1923, 434, 140.

2. BAILEY (W.J.) et BELLO (J.). - J. org. chem., 1955, 20, 689.

3. BARLETT (P.D.) et TARBELL (D.S.). - J. Am. chem. Soc., 1936, 58, 466.

4. BERKA (A.), ZYKA (Z.). - Ceskoslov. Farm, 1957, 6, 212, 215.

5. BLOMFIELD. - J. chem. Soc., 1944, 114.

6. BLOMFIELD et FARMER. - J. chem. Soc. London, 1932, 2072.

7. BOER (H.) and KOOYMAN (E.C.). - Anal. chem. Acta, 1951, 5, 550.

8. BOHME (H.) and STREINKE (G.). - Ber, 1937, 70, 1709.

9. BUCKLES (R.E.), JOHNSON (R.C.) and PROBST (W.J.) - J. org. chem., 1957, 22, 55.

10. BUU-HOI. - Ann. 1944, 556, 1.

11. BUU-HOI et LECOQ. - C.R. 1946, 222, 1441.

12. BUU-HOI et LECOQ. - C.R. 1948, 226, 87.

13. CABALEIRO (M.C.) and JOHANSON (M.D.). - J. chem. Soc., 1967, 1, 565.

14. DAUBEN et MAC COY. - A.C.S. San Francisco, Abst. 1949.

15. DITTMER, MARTIN, HERZ et CRISTOL. - J. Am. chem. Soc., 1949, 71, 1201.

16. EARLE (F.R.), MILNER (R.T.). - Oil and soap, 1939, 16, 69.

17. FITTIG. - Ann. 1880i, 200, 46.

18. FRITSCH (J.). - Fabrication et raffinage des huiles végétales.
Librairie générale scientifique et industrielle, H. Desforges, 39 quai des Grands Augustins, Paris, 6ème.

19. GERMAIN (L.S.) and KUNYANTZ (I.L.). - Acad. of Sc. of U.R.S.S., Moscou, Ang. chem., may 1969, vol. 8, n° 5, 349.

20. GOLSE (J.). - Précis de matière médicale, G. Doin et Cie, 1955.

21. HANUS (J.). - Zeitsch. f. chem., 1901, 4, 913.

22. HILDITCH (T.P.), LEA (C.H.). - J. chem. Soc. London, 1927, 3106.

23. HILDITCH (T.P.). - Chimie industrielle des corps gras et cires.
Paris, Hermann et Cie, 1947, Editeurs 6, rue de la Sorbone, Paris-6ème.

24. HOFMAN. - Ber. 1882, 15, 407.

25. HUBL (von A.). - Dingl. Polyt. J., 1884, 253, 281, J. Soc. chem. Ind., London, 1884, 3, 641.

26. INGOLD, PRITCHAR et SMITH. - J. chem. Soc., London, 1934, 79.

27. JOHANSON. - Arch. f. Min. Géol., 1917, 6, n° 19, Mon. scient., 1921, 11, 107.

28. JOVTSCHEFF (A.). - Comptes-rendus de l'Académie Bulgare des Sciences, 1959, 12, 235 ; 1965, II, 53 ; Die Nahrnng, 1959, 3, 153.

29. JOVTSCHEFF (A.). - Chem. Ber., 1960, 93, 2048 ; 1962, 95, 2629 ; Prakt. chem., 1965, 28, 186.

30. JOVTSCHEFF (A.). - J. Prakt. chem., 1965, 28, 199, Bulg. Akad. Wiss., 1965, II, 67, 77.

31. JOVTSCHEFF (A.), BONTSCHEFF (N.) et JONKOW (D.). - Die Nahrung, 1963, 7, 375.

32. KAUFMANN (H.P.). - Chem. Ber., 1925, 58, 1553 ; 1926, 1, 2021; 1926, 59, 187.

33. KAUFMANN (H.P.). - Archiv. Pharm. Dtsch., 1925, 263, 32.

34. KAUFMANN (H.P.), CETRINGHAUS (H.). - Ber, 1936, 69, 2670 ; 1937, 70, 911.

35. KERHARO (J.). - La pharmacopée sénégalaise ; catalogue des plantes médicinales des Wolofs et des Sérer.
Annales pharmaceutiques françaises, 1967, 25, n° 5, 385 - 438.

36. KERHARO (J.) et THOMAS (V.). - La pharmacopée des Diolas de Basse Casamance (Sénégal).
Bull. Soc. Méd. Afr. Noire, 1962, 7 (5), 667.

37. KERGOMARD (A.). - Bull. Soc. Chim. France, 1961, 12, 2360.

38. KLAUS (W.) und MICHAEL (L.). - Chem. Ber., 1963, 96, 77.

39. LEWKOWITSCH (J.). - Technologie et analyses chimiques des huiles, graisses et cires.
Dunod et Pinat Editeurs, tome II, Paris-6ème, 1909.

40. LOIZEAU (J.). - Thèse Doctorat de Pharmacie (Université, Bordeaux 1968).

41. MARKOWNIKOFF. - Ann. 1870, 153, 256.

42. MAUGUIN. - Ann. chim. phys., 1911, 22, 298.

43. MAUREL (A.) et Mlle TOUYE. - Annales de Falsif. et Exp. chim., 1962, 297.

44. MEERVEIN. - G. Pr. 1926, 9, 113.

45. MESNARD (P.). - Thèse Doctorat Sc. Physiques, Bordeaux 1939.

46. MESNARD (P.). - Bull. Trav. Soc. Pharm., Bordeaux, 1940, 11.

47. MESNARD (P.). - Corps gras et savons.
1944, 2, 4.

48. MESNARD (P.). - Contribution à l'étude des réactions de sulfocyanogène en chimie organique.
1939, Imprimerie Bière, Bordeaux.

49. MESNARD (P.), LOIZEAU (J.) et BERTUCAT (M.). - Comptes-rendus du Congrès de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences, Bordeaux 1967.

50. MESNARD (P.), LOIZEAU (J.), CHAPARD (C.) et BADIANE (M.). Applications du N Bromo-succinimide à l'étude des acides gras non saturés et de leurs glycérides ; Bromo-acétoxylation et Bromo-méthoxylation.
Faculté de Médecine et Pharmacie de Bordeaux.
Oléagineux : Revue Internationale des Corps Gras, 24ème année, n° 11, novembre 1969.

51. NAMETKIN (S.) and BRUSSOFF. - J. Prakt. chem., 1926, 112, 169.

52. NEUBAUER (O.). - Z. angew. chem., 1902, 15, 1036.

53. OLIVETO (E.P.), GEROLD (C.). - Org. syntheses, 1951, vol. 31, 37.

54. PINAZZI (C.) et GUENIFFEY (H.). - C.R. Acad. Sc. Paris, 1964, 258, 6154.

55. RABY (C.). - Thèse Doctorat Pharmacie (Etat), Bordeaux 1961, Masson Editeur.

56. RABY (C.) et MESNARD (P.). - Bull. Soc. Pharm., Bordeaux 1966, 105, 131.

57. RUZIKA et BACON. - Helv. 1937, 20, 1542.

58. SCHMID (H.). - Helv. chim. Acta 1946, 29, 1144.

59. SCHMID (H.) et LEUTENEGER (U.E.). - Helv. chim. Acta, 1947, 30, 1965.

60. SCHMIDT (E.), ASCHERL (A.), KNILLING (W.V.). - Ber. 1926, 59, 1280, 1876, Bull. Soc. chim. de France, 4ème série, juillet et décembre 1926, 1047.

61. SCHMIDT (E.), BARTHOLOME (W.), LUBKE (U.A.). - Ber Dtsch. chem. ges. 1922, 55, 2099, chem. Zbl. 1922, III, 775.

62. SHELTON (J.R.), KASUGA (T.). - J. org. chem., 1963, 2841.

63. SIGGIA (S.), EDSBERG (R.L.). - Anal. chem. 1948, 20, 762.

64. SODERBACK. - Lieb. Ann. 1919, 419, 217, Ann. 1925, 443, 142.

65. TEETER (H.M.) et JACKSON (J.E.). J. Ann. chem. Soc. 1949, 26, 535.

66. TSUJIMOTO. - J. Soc. Chim. Ind. Japan, 1927, 30, 868.

67. WIJS. - Ber Dtsch. chem. ges. 1898, 31, 150, 750, z. Anal. chem. 1898, 277, 291.

68. WINSTEIN (S.). - Bull. Soc. Chim. de France, 1961, 18, 55.

69. WINSTEIN (S.). - J. Am. chem. Soc., 1942, 64, 2780.; 1951, 73, 1958 ; 1962, 74, 1154.

70. WOHL (A.). - Ber. Dtsch. ges. 1919, 52, 51.

71. WOHL (A.) et JASCHINOSWSKI. - Ber, 1921, 476, 54.

72. ZIEGLER (Z.). et coll. - Annalen chem., 1942, 551, 80 ; 1950, 567, 204.

EDITIONS BERGERET -2,rue Bergeret- BORDEAUX. Tél. 91.12.59

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION .....

PREMIERE PARTIE - REACTIVITE DU N B S et DU N B A - MECANISME DE L'ADDITION - REACTIFS UTILISES 7

Chapitre I - Réactivité du N B S et du N B A - Mécanisme de leur addition aux éthyléniques 9

Chapitre II - Préparation des réactifs au N B S et N B A 15

Chapitre III - Détermination de la non-saturation 23

Chapitre IV - Stabilité des réactifs 27

DEUXIEME PARTIE - BROMOACETOXYLATION .. 35

Chapitre I - Monoéthyléniques et dérivés monoéthyléniques à fonctions éloignées .. 39

Chapitre II - Diènes et Polyènes non conjugués et conjugués 51

Chapitre III - Dérivés fonctionnels α -éthyléniques 69

Chapitre IV - Acides gras non saturés et leurs glycérides 87

TROISIEME PARTIE - BROMOMETHOXYLATION .. 111

Chapitre I - Monoéthyléniques et dérivés monoéthyléniques à fonctions éloignées .. 115

Pages

Chapitre II - Dièmes et Polyènes non conjugués et et conjugués 127

Chapitre III - Dérivés fonctionnels α-éthyléniques 143

Chapitre IV - Acides gras non saturés et leurs glycérides .....

QUATRIEME PARTIE - ETUDE COMPARATIVE DU N B S et du N B A : REACTIFS BROMOACETOXYLANTS et BROMOMETHOXYLANTS 171

Chapitre I - N B S et N B A, réactifs bromoacétoxylants 173

Chapitre II - N B S et N B A, réactifs bromométhoxylants 199

CINQUIEME PARTIE - ETUDE DE QUELQUES DERIVES BROMOACETOXYLES et BROMOMETHOXYLES 233

CONCLUSIONS 249

BIBLIOGRAPHIE 253

EDITIONS BERGERET- 2, rue Bergeret - BORDEAUX. Tél. 91.12.59